



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado en Ingeniería Química

ESTUDIO DE LA DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINAS BAJO DIFERENTES MEDIOS DE REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ADITIVOS ANTIOXIDANTES PARA EL BIODIÉSEL

STUDY OF LIGNINS DEPOLYMERIZATION UNDER DIFFERENT REACTION
MEDIUMS FOR OBTAINING ANTIOXIDANTS ADDITIVES FOR BIODIESEL

Autor

Ignacio Urzainqui Millán

Director

Noemí Gil Lalaguna

Ponente

Alberto Gonzalo Callejo

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2017



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Ignacio Urzainqui Millán

con nº de DNI 77133347H en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Estudio de la despolimerización de ligninas bajo diferentes medios de reacción para la obtención de aditivos antioxidantes para el biodiésel

Study of lignins depolymerization under different reaction mediums for obtaining antioxidants additives for biodiesel.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 29 de Agosto de 2017

Fdo: Ignacio Urzainqui Millán

Agradecimientos

Bueno, que decir después de tantos meses desde que esto empezó. Ha sido un trabajo largo y duro, mucha gente merece mi agradecimiento.

Empezar por Alberto, por ayudarme en todo lo posible, por corregirme mis distracciones y en general, en todo, para poder haber llegado a este punto. Muchas gracias también a Olga por la innumerable lista de favores en el laboratorio y por enseñarme a usar todos los aparatos sin romperlos. También mencionar a Jose Antonio por las largas charlas en la nave y durante el café sobre el Zaragoza, y bueno, sobre la vida.

También agradecer a mis compañeros de laboratorio, Mario y Nur, por hacer más entretenidas las horas de espera mientras hacía experimentos.

Tampoco me olvido de Fran por las largas horas charlando por los laboratorios y las posteriores cervezas quejándonos de la vida.

Muchas gracias a Sonia por apoyarme y estar siempre ahí para cuando me desanimaba o saliera de mí el Ignacio vago.

No olvidarme, por último, de mi familia, Pascual, María Pilar y Javier, por ayudarme en todo lo máximo posible y por vuestro apoyo.

Estudio de la despolimerización de ligninas bajo diferentes medios de reacción para la obtención de aditivos antioxidantes para el biodiésel.

Resumen

Actualmente, el consumo de combustible de procedencia fósil se está manteniendo en niveles constantes [1], sin embargo, se siguen utilizando en grandes cantidades. En el sector del transporte a lo largo de estos últimos años, se han desarrollado los llamados biocombustibles. Dentro de estos biocombustibles, el biodiésel es el que, hasta el momento, ha alcanzado un mayor grado de expansión. El biodiésel ha encontrado distintas barreras económicas o técnicas como su baja estabilidad a la oxidación, lo que provoca su rápida degradación mientras se almacena. Para contrarrestar esto, se han aplicado antioxidantes, que frenan esta degradación, procedentes de la lignina.

En este Trabajo de Fin de Grado se va a estudiar la influencia de dos tipos de subproducto industrial con alto contenido de lignina, y de dos tipos de catalizador. Estos dos materiales son: lejías negras de la producción semiquímica de pasta de papel a partir de residuos agrícolas, y los residuos del proceso de producción de bioetanol a partir de materiales celulósicos cedidos por Abengoa Research. Las condiciones de operación han sido: 1 hora de reacción y 325°C obtenidas como resultados en trabajos anteriores [2]. El producto líquido obtenido del tratamiento hidrotérmico se ha utilizado para mejorar la estabilidad a la oxidación del biodiésel.

Los resultados han mostrado que la incorporación de aditivos a partir de ambos materiales mejora sustancialmente la estabilidad a la oxidación del biodiésel. El mejor resultado obtenido de mejora a la estabilidad a la oxidación respecto un blanco de biodiésel ha sido de un 150% por lo que es un resultado muy bueno. Sin embargo, los aditivos procedentes del licor negro obtenido a través del proceso a la soda obtienen mejores resultados que los aditivos que proceden de la lignina cedida por Abengoa Research. Por otro lado, ninguno de los dos catalizadores empleados (Zy y JDF-L1) ofrecen mejoras. Por su parte, otras propiedades como la viscosidad y el punto de obstrucción de filtro en frío no se han visto afectados por la incorporación de estos aditivos.



Índice

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Antecedentes	3
2.1 Biodiésel	3
2.1.1 Producción y consumo del biodiésel.....	3
2.1.2 Obtención del biodiésel	6
2.1.3 Propiedades del biodiésel y normativa vigente	8
2.1.4 Oxidación del biodiésel	10
2.2 Lignina	13
2.3 Catalizadores	17
2.3.1 CBV-100. Zeolita Y	17
2.3.2 JDF-L1	18
3. Método experimental	19
3.1 Obtención biodiésel	19
3.1.1 Materiales	19
3.1.2 Proceso experimental	19
3.2 Producción de lejías negras.....	22
3.2.1 Materiales	22
3.2.2 Método experimental	22
3.3 Producción de lignina como subproducto de la producción de bioetanol celulósico	23
3.4 Tratamiento hidrotérmico de la lignina	24
3.4.1 Materiales	24
3.4.2 Método experimental	24
3.4.3 Variables de operación consideradas	27
3.4.4 Dopado del biodiésel con los aditivos obtenidos.....	28
3.4.5 Análisis de propiedades del biodiésel	30
3.4.6 Análisis de varianza (ANOVA).....	30
4. Resultados	31
4.1 Rendimientos	31
4.1.1 Rendimiento a sólido.....	32
4.1.2 Rendimiento a líquido	34
4.1.3 Rendimiento a gas.....	35
4.2 Estabilidad a la oxidación del biodiésel.....	39
4.2.1 Análisis Rancimat	44
4.3 Otras propiedades importantes del biodiésel.....	46



4.3.1 Viscosidad cinemática a 40°C.....	46
4.3.2 Punto de obstrucción de filtro en frío	47
5. Conclusiones.....	48
6. Bibliografía	50
ANEXOS	52
ANEXO I: Antecedentes	53
ANEXO I-1 Efecto del biodiésel en las emisiones contaminantes.....	53
ANEXO I-2 Ventajas e inconvenientes del biodiésel frente al diésel fósil.....	54
ANEXO II: Materiales y métodos	55
ANEXO II-1 Análisis realizados al biodiésel.....	55
ANEXO II-1.1 Estabilidad a la oxidación	55
ANEXO II-1.2 Viscosidad cinemática.....	57
ANEXO II-1.3 Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF).....	58
ANEXO II-1.4 Contenido en agua.....	59



Índice de Tablas

Tabla 1. Requisitos de aplicación general y métodos de ensayo para combustibles FAME según la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016	9
Tabla 2. Requisitos dependientes del clima y métodos de ensayo para combustibles FAME según la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016	10
Tabla 3. Principales antioxidantes del biodiésel	12
Tabla 4. Periodo de inducción frente a distintos aditivos y concentraciones para biodiésel procedente del aceite de soja (SME), del aceite de palma (PME) y del aceite de soja (RME)....	12
Tabla 5. Experimentos realizados.....	28
Tabla 6. Rendimientos y cierre del balance de materia.....	32
Tabla 7. ANOVA del rendimiento a sólido.....	33
Tabla 8. ANOVA del rendimiento a líquido	35
Tabla 9. ANOVA del rendimiento a gas	35
Tabla 10. Composición de los gases en cada experimento	36
Tabla 11. ANOVA de producción de H ₂	37
Tabla 12. ANOVA de producción de CO ₂	37
Tabla 13. Tiempo de oxidación de cada muestra.....	40
Tabla 14. % de mejora OXY	41
Tabla 15. ANOVA a la mejora de la estabilidad a la oxidación.....	42
Tabla 16. Tiempos de inducción según Rancimat	45



Tabla 17. Valores de viscosidad cinemática 47

Tabla 18. Valores de POFF..... 47



Índice de Figuras

Figura 1. Evolución de la producción de biodiésel en España.....	4
Figura 2. Contribución al PIB del biodiésel y del bioetanol.....	5
Figura 3. Principales productores de biodiésel en 2015	6
Figura 4. Reacción de transesterificación	7
Figura 5. Esquema de reacción para la producción de biodiésel	7
Figura 6. Proceso reaccionante de los antioxidantes.....	11
Figura 7. Estructura de la lignina.....	14
Figura 8. Posibles tratamientos y aplicaciones de la lignina	15
Figura 9. Procedencia de los principales monómeros de la lignina	17
Figura 10. Estructura de las Zeolitas tipo Y	18
Figura 11. Instalación para la producción de biodiésel.....	20
Figura 12. Reactor autoclave.....	25
Figura 13. Efecto de las variables categóricas sobre el rendimiento	34
Figura 14. Efecto de las variables sobre la producción de H ₂	38
Figura 15. Efecto de las variables sobre la producción de CO ₂	39
Figura 16. Efectos principales de las variables	43
Figura 17. Interacciones entre variables	44



Figura A. 1. Impacto del biodiésel en las emisiones.....	53
Figura A. 2 Equipo Oxidation Stability Tester PetroOXY	56
Figura A. 3. Equipo para medir la viscosidad cinemática	57
Figura A. 4. Equipo para medir el POFF.....	58
Figura A. 5. Equipo valorador coulombimétrico Karl-Fischer.....	60



1.Introducción y objetivos

La dependencia de los combustibles fósiles es un grave problema al que los países se han de enfrentar, debido a su agotamiento a medio-largo plazo, además de los graves problemas medioambientales que produce la utilización de estos combustibles, que provocan graves problemas económicos y ecológicos. Es por esto por lo que se están buscando otras alternativas a estos combustibles. Las energías renovables son el nuevo factor de cambio para solucionar estos problemas y dentro de estas se encuentra el biodiésel como uno de los biocombustibles mejor posicionado para sustituir al gasóleo [3].

El biodiésel presenta ventajas frente al gasóleo como pueden ser las menores emisiones de gases contaminantes debido a que al quemar este combustible se produce menos CO₂ neto que en el caso del diésel. Además, producen menos contaminantes peligrosos como pueden ser los óxidos de azufre, monóxido de carbono o hidrocarburos inquemados [4].

El biodiésel puede ser utilizado en motores de combustión interna como combustible único o mezclado con diésel procedente de combustibles fósiles. La Unión Europea obliga por normativa a que el diésel vendido en gasolineras deba tener como mínimo un 7% de biodiésel [5].

El biodiésel procede de la reacción de transesterificación de triglicéridos procedentes de materia vegetal, como puede ser el aceite de soja y de girasol, o también de grasas animales, con alcoholes de cadena corta como el metanol y el etanol. Debido a las distintas materias primas de las que se puede obtener biodiésel, hay una regulación que exige una determinada composición y propiedades en estos ésteres (metílicos o etílicos) para su utilización como biodiésel.

La referencia para la comercialización de biodiésel en España corresponde a la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016 donde se especifica la composición mínima de ésteres metílicos procedentes de ácidos grasos (FAME), las



propiedades mínimas requeridas del biodiésel y los métodos de ensayos para analizar estas propiedades. Una de estas propiedades especificadas en la norma es la estabilidad a la oxidación. También ha de ser tomada en cuenta la norma americana ASTM 6751.

Esta propiedad es muy importante para el biodiésel. A diferencia de lo que sucede con el diésel obtenido de recursos fósiles, el biodiésel procede de triglicéridos, y al realizar la reacción de transesterificación se obtiene un biocombustible que posee un alto nivel de insaturación. El problema es que los dobles enlaces tienden a ser más reactivos frente a la oxidación [6]. Este bajo nivel de estabilidad frente a la oxidación hace necesario añadir compuestos que mejoren esta propiedad.

Actualmente, el biodiésel comercial se está dopando con antioxidantes de procedencia sintética. Sobre estos aditivos se puede encontrar información en literatura especializada, además de una lista de los más eficaces. Actualmente, los antioxidantes más utilizados son el Pirogalol (PY), Galato de Propilo (PG), Butilhidroxianisol (BHA) y el Butilhidroxitolueno (BHT) [7]. Según estudios, se ha concluido que los más eficaces son el PY y el PG cuya incorporación al biodiésel aumenta los valores de estabilidad de modo que permiten a este cumplir la norma UNE 14214.

Estos aditivos ayudan al biodiésel a cumplir la normativa para ser comercializados, sin embargo, plantean distintos problemas debido a su alto precio, y a que se sintetizan a partir de derivados del petróleo, lo que disminuye el carácter renovable del biocombustible en el que se utilizan. Es por eso, por lo que resulta interesante la investigación de aditivos de origen renovable para mejorar la estabilidad del biodiésel.

Por otro lado, la lignina es uno de los polímeros naturales más abundantes y es muy importante debido a su estructura fenólica. Así, aplicando distintos tratamientos es posible descomponer este material y obtener compuestos como el siringol, guayacol, fenol y siringaldehído [8] [9].

La lignina se obtiene muchas veces como un subproducto de la industria y es tratado principalmente como residuo. Una de las formas de obtener lignina es en la disolución obtenida como subproducto de la industria del papel [10] llamada licor negro que es básicamente lignina con hemicelulosa y otros compuestos vegetales disueltos en agua en un bajo porcentaje. El proceso más habitual en el que se obtiene esta disolución como subproducto de la producción de la pasta de papel a partir de madera es el llamado el proceso Kraft [11]. Sin embargo, no es el único proceso empleado para la obtención de pasta de papel y, en concreto las dos materias primas utilizadas en este trabajo no se obtienen así. El destino habitual de esta disolución es su combustión para producir energía y solo un 5% de este licor es utilizado para otras aplicaciones como puede ser su despolimerización para obtener aditivos.

2. Antecedentes

2.1 Biodiésel

Los biocombustibles son combustibles obtenidos mediante el tratamiento físico o químico de materia vegetal o de residuos orgánicos [12]. La materia orgánica de la que procede este combustible tiene su origen en materias primas biológicas vegetales o animales. El principal objetivo del uso de biocombustibles es reducir la dependencia del petróleo disminuyendo su impacto medioambiental. Los biocarburantes, por su parte, son biocombustibles líquidos o gaseosos que pueden ser utilizados en motores de combustión interna [12].

El biodiésel es el biocarburante más utilizado actualmente, obtenido principalmente a partir de aceites vegetales o grasas animales y se produce habitualmente por una reacción de transesterificación.

2.1.1 Producción y consumo del biodiésel

Según la Asociación de Empresas de Energías Renovables (APPA), el consumo de biodiésel en España ascendió en 2015 a un total de 670740 toneladas, lo que

representa un incremento del 12% respecto al año 2014, aunque este consumo representa menos de la mitad del consumo del año 2011 [13]. Esta importante bajada de consumo es probablemente debida a la disminución del consumo de carburantes debido a la crisis económica y la disminución del porcentaje que se adicionaba al diésel estándar. Por su parte, la participación del biodiésel en 2015 en el mercado de biocarburantes en España se situó en un 55% lo que supone un incremento de un 4% respecto al año anterior.

Por otro lado, en la Figura 1, obtenida de Eurostat se puede observar la evolución de la producción de biodiésel en España desde 2010.

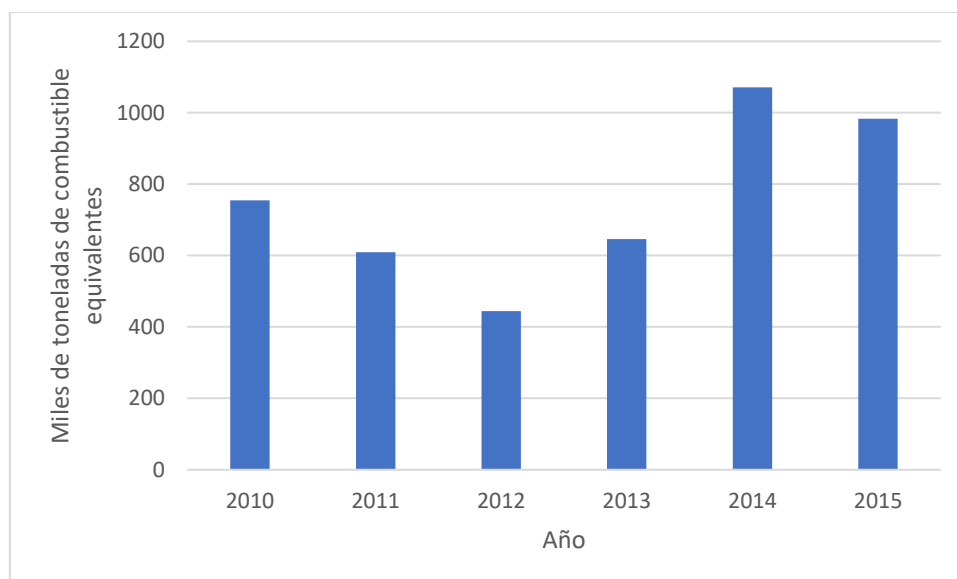


Figura 1. Evolución de la producción de biodiésel en España

Como se puede observar en la Figura 1, la producción de biodiésel sufrió una caída bastante pronunciada hasta 2012 para después incrementar la producción hasta 2014. En 2015 se produjo una ligera caída en la producción. El máximo alcanzado de producción fue en 2014 con una producción total de 1,07 millones de toneladas. Este incremento de producción a partir del año 2012 se debe a distintas medidas regulatorias para incentivar el uso de estos biocombustibles y para disminuir la importación. Por su parte, la pequeña variación de producción en estos últimos años se debe al cierre de distintas plantas.

En el ámbito nacional, tanto la producción de biodiésel como de bioetanol se han consolidado como unos fuertes contribuyentes al producto interior bruto siendo una base para la economía española. En la Figura 2 se muestra la contribución al PIB de estos productos.

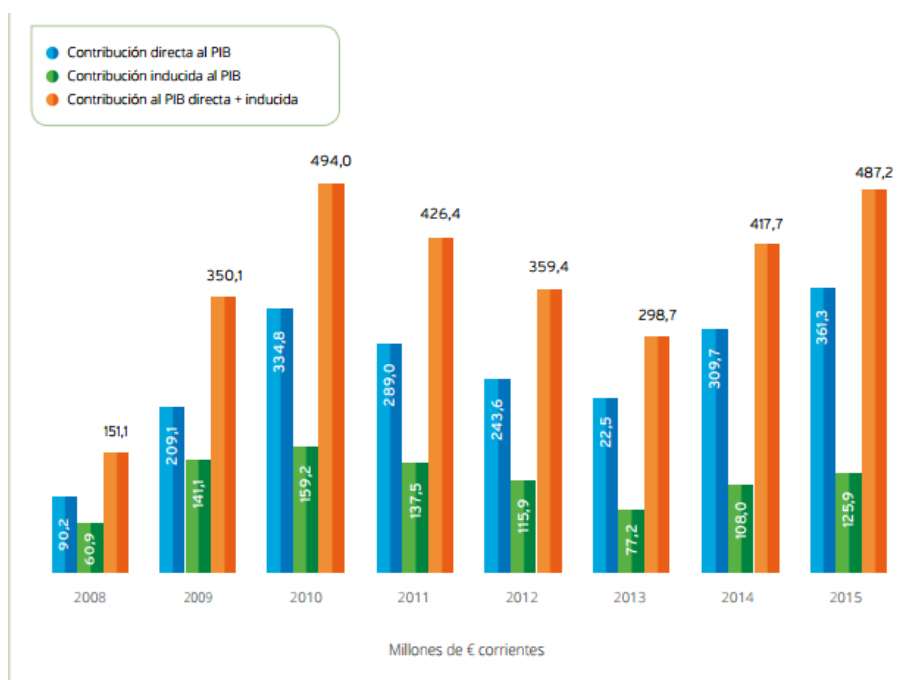


Figura 2. Contribución al PIB del biodiésel y del bioetanol

España es el cuarto mayor productor de biodiésel de Europa solo por detrás de Alemania, Francia y Países Bajos. En la siguiente figura se puede observar la producción de los principales países de la comunidad económica europea en el último año del que se dispone datos [1].

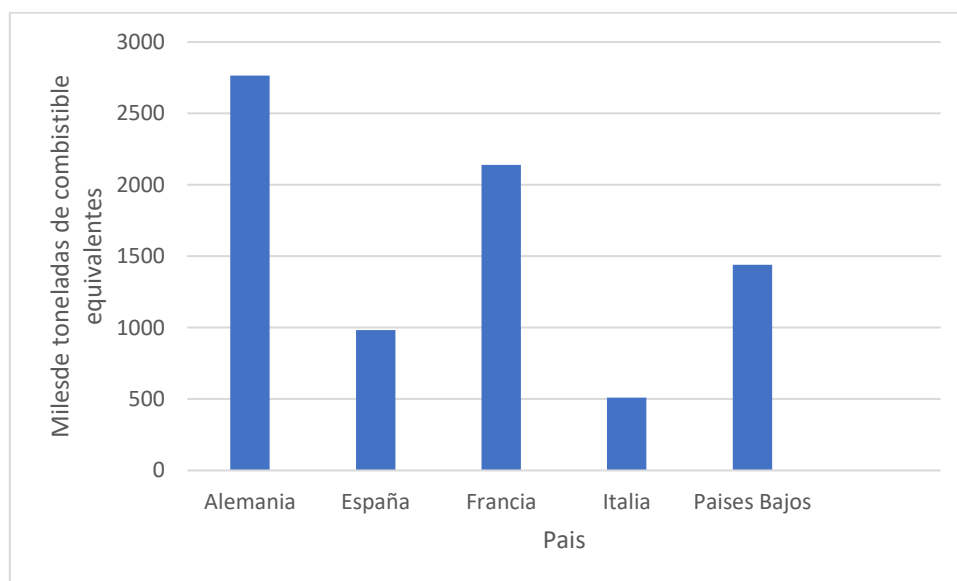


Figura 3. Principales productores de biodiésel en 2015

Tal y como aparece en la Figura 3, se observa que España está por detrás en producción de Alemania y Francia.

2.1.2 Obtención del biodiésel

El biodiésel se produce habitualmente a partir de la reacción de transesterificación de triglicéridos que constituyen aceites vegetales como pueden ser el aceite de palma, de soja, o en nuestro caso, aceite de girasol con alcoholes de cadena corta como el metanol o etanol. En esta reacción es habitual añadir alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos. Además, también se utiliza un catalizador que puede ser ácido o básico y que en la industria suele ser NaOH o KOH. El esquema de reacción se muestra en la Figura 4.

R : radical alquilo

Proceso de transesterificación

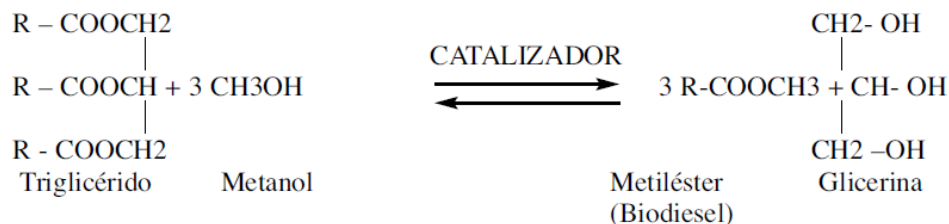


Figura 4. Reacción de transesterificación

El proceso de transesterificación se lleva a cabo en tres etapas reversibles en serie en las que un triglicérido se descompone para obtener diglicéridos en la primera etapa, monoglicéridos en la segunda y por último obteniendo glicerina. Como producto de estas etapas también se obtiene una molécula de metil ester en cada etapa que es el principal compuesto del biodiésel. El esquema de reacción se muestra en la Figura 5.

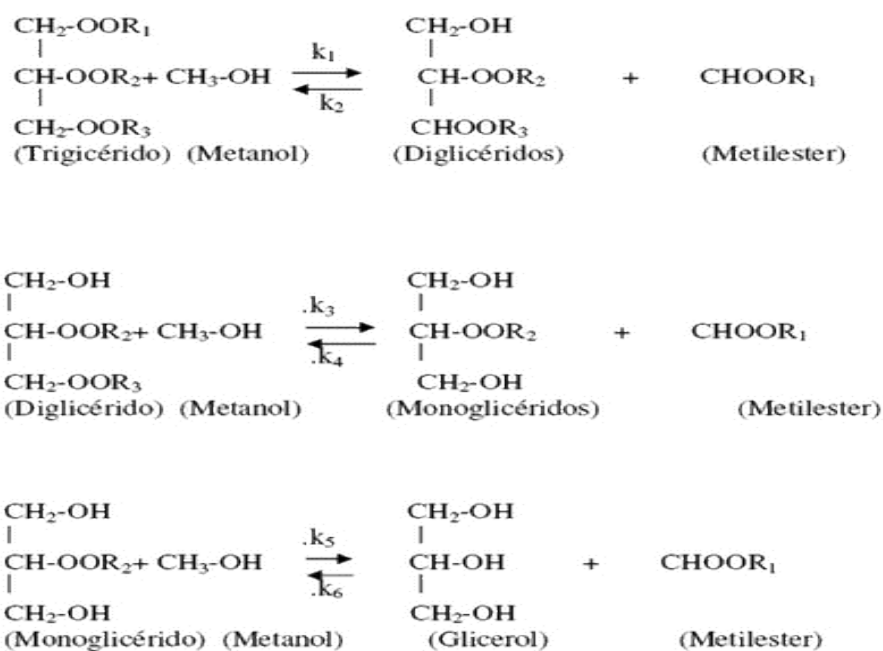


Figura 5. Esquema de reacción para la producción de biodiésel



2.1.3 Propiedades del biodiésel y normativa vigente

Como biocombustible, el biodiésel tiene una serie de propiedades que lo estandarizan y garantizan su calidad para ser utilizado en motores.

En concreto, la comercialización de biodiésel está regulada por normas europeas y españolas para asegurar unos estándares de calidad. La norma más actualizada respecto al biodiésel es la UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016. Esta norma fija los estándares de calidad mínimos que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Requisitos de aplicación general y métodos de ensayo para combustibles FAME según la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016

Propiedad	Unidades	Límites		Método de ensayo ^a (véase capítulo 2)
		mínimo	máximo	
Contenido en FAME	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Densidad a 15 °C ^b	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 ^c EN ISO 12185
Viscosidad a 40 °C ^d	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación ^e	°C	101	–	EN ISO 2719 ^{e,f} EN ISO 3679 ^g
Número de cetano ^{e,h}	–	51,0	–	EN ISO 5165
Corrosión de la lámina de cobre (3 h a 50 °C)	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación (a 110 °C)	h	8,0	–	EN 14112 ^{c,i} {A1▶} prEN 15751 {◀A1}
Índice de acidez	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Índice de yodo	g yodo/100 g	–	120	EN 14111 ^c EN 16300
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)	–	12,0	EN 14103
Ésteres de metilo poliinsaturados (≥ 4 enlaces dobles)	% (m/m)	–	1,00	EN 15779
Contenido en metanol	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	–	0,70 ^j	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 ^c EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	–	0,25	EN 14105

Una de las propiedades más importantes en el biodiésel, establecida por esta norma, es la estabilidad a la oxidación.

Además de la estabilidad a la oxidación, otra propiedad importante es el punto de obstrucción de filtro en frío. Esto se debe a que, en los motores, el combustible antes de entrar en el motor pasa por un filtro. En situaciones de clima frío el combustible puede llegar a congelarse obstruyendo el filtro impidiendo el paso de combustible al motor y ocasionando graves fallos. El punto de obstrucción de filtro en frío es la propiedad que clasifica el combustible para su utilización en distintos climas y regiones.

En la Tabla 2 se pueden observar los requisitos para la obstrucción de filtro en frío (POFF) determinados por la norma, y donde el grado A corresponde con los climas templados más cálidos y el grado F a los climas templados más fríos.

Tabla 2. Requisitos dependientes del clima y métodos de ensayo para combustibles FAME según la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016

Propiedad	Unidad	Límites						Métodos de ensayo ^a
		Grado A	Grado B	Grado C	Grado D	Grado E	Grado F	
POFF	°C, máx.	+ 5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	EN 116 {A1►} EN 16329 {◄A1}

Otras características importantes a tener en cuenta en el biodiésel son la viscosidad y la densidad.

Todas estas propiedades se han de tener en cuenta a la hora de comercializar el biodiésel.

Como ya se ha comentado anteriormente, la estabilidad a la oxidación es una propiedad importante y es necesario que cumpla la norma, y es esta propiedad en la que se centra el estudio llevado a cabo.

Sin embargo, aunque la UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016 es la norma que rige España, no es la única a tener en cuenta. En otros países la normativa en vigor es la misma que en Estados Unidos, ASTM D6751, la cual establece un tiempo mínimo de estabilidad a la oxidación de 3 horas [14].

2.1.4 Oxidación del biodiésel

Como se ha comentado, la oxidación del biodiésel se debe principalmente a la presencia de dobles enlaces en los ésteres metílicos de los ácidos grasos que son más reactivos respecto a los mecanismos de oxidación [6].

El principal mecanismo que afecta al biodiésel es la autooxidación en presencia de oxígeno. Este proceso químico consta de tres etapas [15]. La primera etapa de la que consta el proceso es la etapa de iniciación en la que los radicales iniciadores reaccionan con átomos de la cadena para dar un radical libre. Tras esta etapa prosigue la propagación en la que el radical libre reacciona con oxígeno para producir un radical peróxido. A su vez este radical peróxido

reacciona con otro átomo de la cadena del ácido graso para formar un hidroperóxido y otro radical libre. De esta manera la reacción se propaga hasta que se agotan los grupos funcionales y se forma un compuesto estable llegando así a la etapa de terminación.

La oxidación del biodiésel produce una variación en las propiedades de este biocombustible. Una de estas propiedades que se modifican es la viscosidad cinemática, que justo es un indicador de la calidad del biodiésel.

Para solucionar este problema, existen una serie de compuestos denominados antioxidantes. Estos antioxidantes pueden tener procedencia natural y sintética. Están divididos en dos subgrupos que son los primarios y los secundarios. Los primarios actúan directamente sobre los grupos propensos a oxidarse y los secundarios capturan radicales libres.

Los antioxidantes primarios poseen un hidrogeno lábil que se transmite al grupo peróxido para formar un compuesto estable que compite con el proceso de propagación de radicales libres como se muestra en la Figura 6 [16].



Figura 6. Proceso reaccionante de los antioxidantes

Existen dos tipos de antioxidantes primarios, los de origen fenólico y los de origen amínico, aunque para biodiésel son más utilizados los antioxidantes de tipo fenólico. En la Tabla 3 se muestran alguno de los principales antioxidantes y su origen [17].

Tabla 3. Principales antioxidantes del biodiésel

S.No	TYPE	Name	Abbrevation	Type
1	Natural	α -tocopherol	α -T	Phenolic
2		β -carotene	β -C	Phenolic
3	Synthetic	Butylated hydroxyanisole	BHA	Phenolic
4		Butyl-4-hydroxytoluene	BHT	Phenolic
5		Tert-butyl-hydroquinone	TBHQ	Phenolic
6		2,5-di-tert-butyl-hydroquinone	DTBHQ	Phenolic
7		Propyl gallate	PG	Phenolic
8		Pyrogallol	PY	Phenolic
9		Hydrogenated cardanol	HC	phenolic
10		Alkyl hydrogenated cardanol	AHC	phenolic
11		Gallic Acid	GA	Phenolic

En la Tabla 4 se muestran los resultados de mejora del tiempo de inducción (relacionado directamente con el valor de la estabilidad a la oxidación) correspondiente a la adición de antioxidantes fenólicos sobre diferentes tipos de biodiésel [17].

Tabla 4. Periodo de inducción frente a distintos aditivos y concentraciones para biodiésel procedente del aceite de soja (SME), del aceite de palma (PME) y del aceite de soja (RME)

S.No.	Antioxidant	Concentration (ppm)	Approximate induction period (h)		
			SME	PME	RME
1	Nil	–	3.5	3.52	4.5
2	α -tocopherol	250	4	–	–
		500	4.5	–	–
		1000	4.7	6.17	–
3	BHT	50	–	6.42	–
		250	4.5	–	–
		500	5.3	–	–
4	BHA	1000	6.6	–	–
		250	4.8	–	–
		500	5.8	–	–
5	DTBHQ	1000	6.8	–	–
		250	4.8	–	5
		500	5.7	–	7
6	TBHQ	1000	6.5	–	9.4
		50	–	8.85	–
		250	5	–	–
7	PG	500	7.3	–	–
		1000	11.5	–	–
		250	7	–	–
8	PY	500	8.9	–	–
		1000	10.4	–	–
		250	9	–	–
		500	10.8	–	–
		1000	11.8	–	–

Como se puede observar, este estudio nos muestra que los aditivos de origen natural (tocoferol) permiten, en general, obtener mejoras en la estabilidad a la oxidación más pequeñas.



Es con los antioxidantes sintéticos con los que se consiguen mayores mejoras de la estabilidad frente a la oxidación en este trabajo. El BHT, BHA y DTBHQ únicamente consiguen mejorar ligeramente la estabilidad conseguida con los antioxidantes naturales. Sin embargo, productos como TBHQ, PG y PY consiguen grandes mejoras cuando se usan para dopar el biodiésel a una concentración de 1000 ppm. El PY es el antioxidante que mejor resultado obtiene con un periodo de inducción de 11,8 horas. Tras este, le sigue de cerca el TBHQ con un periodo de inducción de 11,5 horas.

Debido a que los antioxidantes naturales que actualmente se podrían utilizar para evitar la oxidación del biodiésel no son eficaces, es necesario la investigación de otros antioxidantes naturales provenientes, por ejemplo, de la lignina.

2.2 Lignina

La lignina es uno de los polímeros naturales más abundantes del planeta debido a su origen, ya que forma parte de la biomasa lignocelulósica.

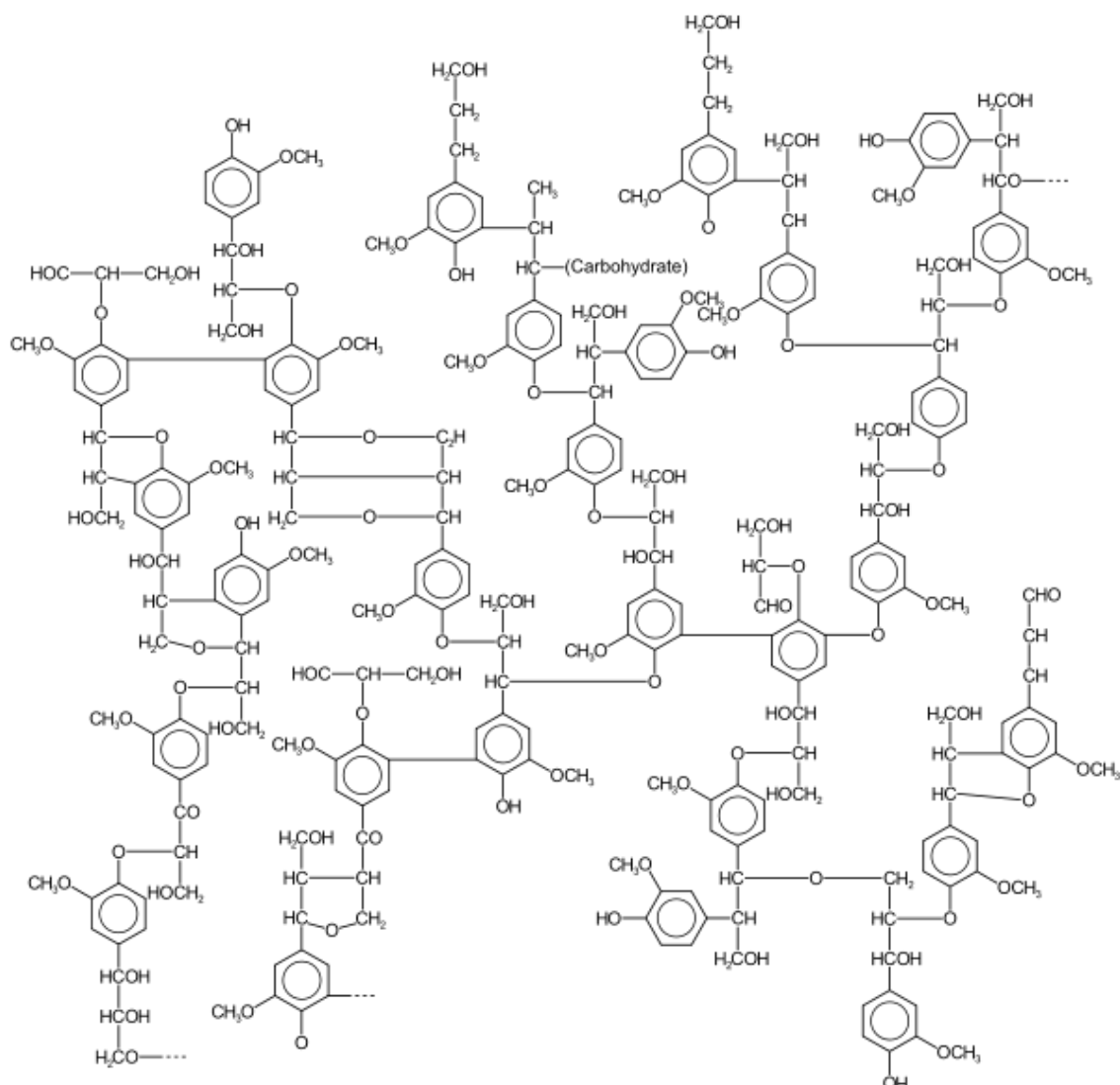


Figura 7. Estructura de la lignina

La estructura de la lignina está formada por la unión de tres monómeros fenil-propanoicos (Alcohol p-cumarílico, Alcohol coniferílico y Alcohol sinapílico), sin embargo, no es posible establecer una estructura química única debido a que dependiendo de la biomasa de la que procede, la lignina tendrá una composición diferente. Estos tres principales monómeros fenil-propanoicos que al descomponerse darán compuestos fenólicos resultan muy interesantes como antioxidantes. Uno de los procesos industriales en los que esta se obtiene como subproducto es la industria del papel, en forma de un líquido denominado lejías negras o licor negro. Este subproducto podría tener gran valor debido a su estructura fenólica.

El licor negro es una fuente importante de lignina como subproducto, sin embargo, no es la única manera de obtener lignina.

La lignina es un polímero muy estable por lo que, para su despolimerización se requiere de tratamientos en condiciones severas de presión y temperatura o reactivos.

Estas características hacen que económicamente no haya sido favorecida la investigación de estas reacciones debido a que entra en competencia con los productos derivados del petróleo, los cuales son más económicos de producir. Sin embargo, este panorama puede cambiar en un futuro próximo debido al agotamiento de los combustibles fósiles.

En la Figura 8 se muestran los distintos tratamientos a la lignina y los productos potenciales que se pueden obtener de estas reacciones.

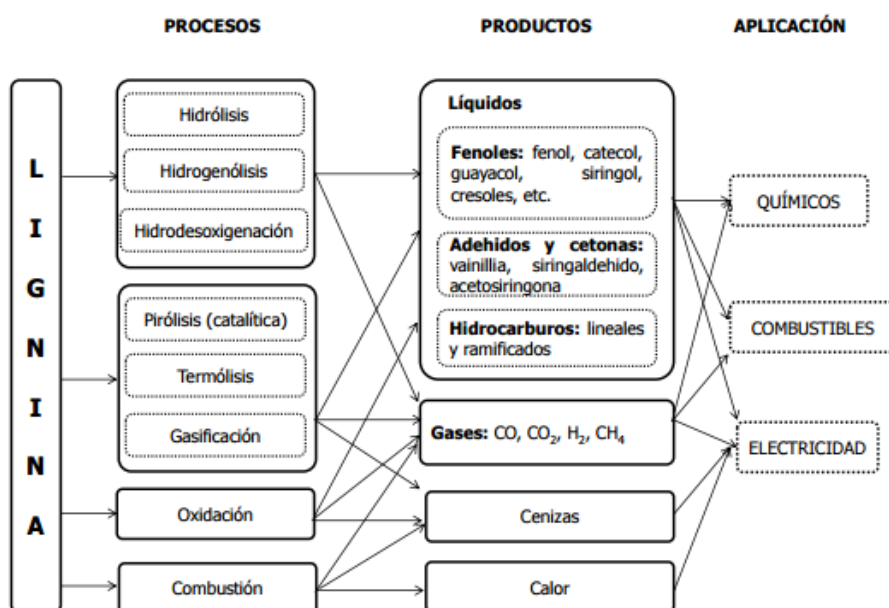


Figura 8. Posibles tratamientos y aplicaciones de la lignina

Como se ha comentado, en este trabajo se han utilizado dos materiales diferentes, subproductos de dos industrias diferentes.

Por un lado, se ha utilizado lejía negra de la producción papelera a partir de procesos semiquímicos a la soda. Este proceso tiene la ventaja de no utilizar



compuestos sulfurados y consiste en un tratamiento en medio alcalino, en este caso utilizando hidróxido de sodio. Tras este proceso se obtiene un licor negro con alto porcentaje en lignina y sólido compuesto por celulosa y hemicelulosa.

Tras obtener esta lignina se llevarán a cabo distintos tratamientos que nos permitirán obtener un gran número de compuestos entre los que se encuentran los fenoles. Algunos de los tipos de compuestos que aparecen en la degradación térmica de la lignina y sus post-tratamientos son los siguientes [8].

- Fenol
- Guayacol
- Syringol

La procedencia de estos monómeros respecto a la estructura original de la lignina se muestra en la Figura 9:

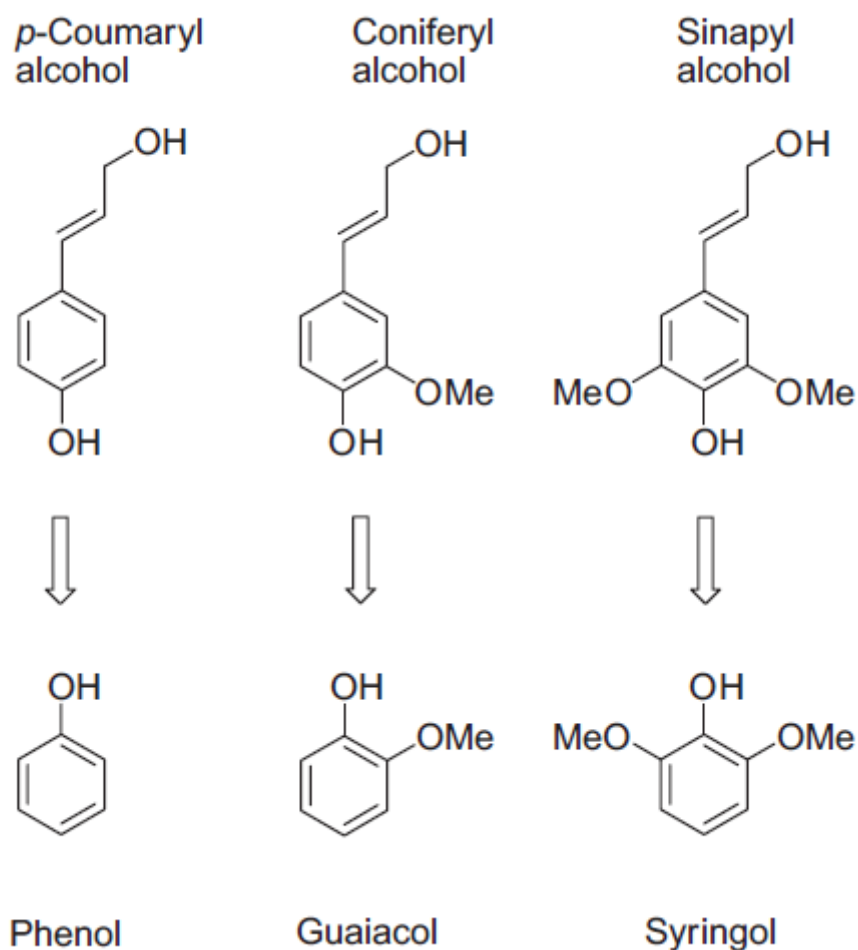


Figura 9. Procedencia de los principales monómeros de la lignina

2.3 Catalizadores

En los experimentos se han utilizado 2 tipos de catalizadores. Aun así, indiferentemente el catalizador, siempre se añadía 5 gramos del catalizador correspondiente por experimento.

2.3.1 CBV-100. Zeolita Y

Uno de los catalizadores utilizados en este trabajo es el CBV-100. Este catalizador es una Zeolita Y compuesta de aluminosilicatos con una relación molar 5.1 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A parte de estos dos compuestos también posee óxido

de sodio en un 13% en peso. El catalizador usado en los experimentos posee 900 m²/g de superficie específica [18]. Estas zeolitas tipo Y poseen una estructura como la mostrada en la Figura 10 lo que le permite tener una alta superficie específica.

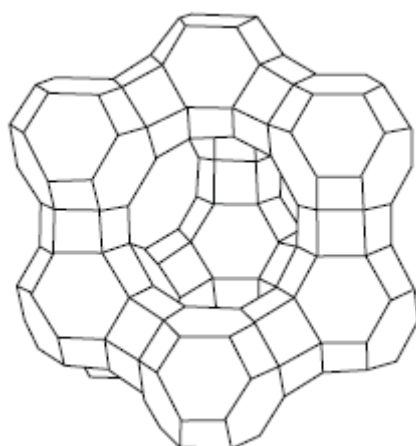


Figura 10. Estructura de las Zeolitas tipo Y

2.3.2 JDF-L1

Este catalizador tiene naturaleza de polímero nanocomposite. Está formado por titanosilicatos. Su fórmula química es $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Este catalizador contiene cinco iones coordinados de titanio (TiO_5) en forma de pirámides cuadradas en cuyos vértices de la base se encuentran enlazados con SiO_4 tetrahedra $[\text{TiO}^+\text{O}_4(\text{SiO}_3)_4]$ formando continuamente laminas con iones intercambiables de Na^+ [19]. Este catalizador tiene una superficie específica de 13,6 m²/g por lo que es mucho menor que la de las zeolitas.

3. Método experimental

3.1 Obtención biodiésel

3.1.1 Materiales

Para la producción de biodiésel en el laboratorio se han utilizado las siguientes materias primas:

- Aceite de girasol marca Carrefour con una acidez menor al 5% en peso
- Metanol Sigma Aldrich con una pureza del 99,8%
- Hidróxido de potasio Sigma Aldrich en pellets con una pureza del 85%
- Agua
- Ácido sulfúrico con una pureza del 98%

3.1.2 Proceso experimental

La producción de biodiésel para el desarrollo del trabajo ha sido llevada a cabo en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos. Se ha utilizado como reactivo principal aceite de girasol y como segundo reactivo metanol. Se ha seleccionado el aceite de girasol debido a su alta disponibilidad y a su alto grado de insaturación, que produce un bajo valor de estabilidad a la oxidación, lo que resulta muy adecuado para este trabajo. El catalizador utilizado en la reacción es hidróxido de potasio. La reacción se ha llevado a cabo en dos equipos en paralelo y cuyo montaje es el mostrado en la Figura 11.



Figura 11. Instalación para la producción de biodiésel

Cada instalación consta de:

- Un reactor de vidrio de un litro donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación trabajando a presión atmosférica.
- Agitador *Heidolph RZR 1* para mantener una agitación continua durante el transcurso de la reacción. Esta varilla se introduce al reactor por medio de un agujero existente en la tapa.
- Manta calefactora *P-Selecta 'Fibroman-N'*, con termómetros de contacto electrónico *Sensoterm II*. La sonda de medida de temperatura se introduce mediante un orificio en la tapa del reactor.
- Condensador de vidrio de tipo serpentín, refrigerado con agua gracias a un baño criotermostato de circulación *P-Selecta Frigiterm -10*. El condensador se conecta a la tapa del reactor mediante una unión esmerilada. De esta forma se recupera el metanol evaporado durante la reacción, ya que se trabaja a una temperatura próxima a su temperatura de ebullición.

El procedimiento de trabajo seguido para la producción del biodiésel es el que se detalla a continuación. Se introducen 500 g de aceite de girasol en el interior de cada reactor de vidrio. Se cierra el reactor con su correspondiente tapa esmerilada, se introducen la sonda de temperatura y la varilla de agitación, convenientemente sujeta al motor, y se conecta el condensador a la tapa del reactor tal y como se muestra en la Figura 11. Se enciende la manta calefactora y se fija el *set point* en 60 °C, temperatura ligeramente inferior a la temperatura de ebullición del metanol (64,7 °C). Antes de alcanzar dicha temperatura, en torno a 45 °C, se añade la mezcla compuesta por el alcohol, en este caso 110 g de metanol, y el catalizador, en este caso 5 g de hidróxido potásico. De esta forma se evita que, puesto que la reacción de transesterificación es ligeramente exotérmica, la temperatura sobrepase el valor deseado. La reacción de transesterificación se lleva a cabo, por tanto, con un exceso de metanol (relación molar aceite / metanol de 1:6) para favorecer el desplazamiento de la misma hacia la formación de los ésteres metílicos. La reacción se mantiene durante 3 horas para asegurar la conversión prácticamente completa del aceite.

Transcurrido ese tiempo, se apaga la manta calefactora y se deja enfriar antes de recuperar el contenido del reactor y verterlo a un embudo de decantación. La fase más pesada, la glicerina, quedará en la parte inferior del decantador, mientras que el biodiésel quedará en la parte de arriba.

Una vez separadas ambas fases y guardada la glicerina para posibles utilidades, el biodiésel ha de someterse a distintos tratamientos de acondicionamiento. El primero consiste en la eliminación del metanol sobrante de la reacción debido a que se introduce en exceso. Para eliminarlo, se lleva la mezcla a un rotavapor donde se destila durante 45 minutos a 45 grados y 0,9 bar de vacío.

A continuación, se realiza el lavado del biodiésel con agua caliente (40-50 °C) y acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico al 98%, utilizando una relación másica agua / biodiésel de 1:1. El objetivo del lavado es eliminar los jabones (convertidos en ácidos grasos debido al pH ácido del agua usada) que se hayan

podido formar durante la producción del biodiésel. Tras agitar la mezcla de agua y biodiésel, se deja que se separen ambas fases: en la parte inferior queda la fase acuosa con los jabones, y en la parte superior el biodiésel libre de jabones, pero con cierto contenido de humedad. Este proceso de lavado se repite varias veces, hasta que la fase acuosa quede totalmente transparente, es decir, sin impurezas (4-5 lavados).

Para finalizar con el acondicionamiento del biodiésel, se lleva nuevamente al rotavapor para eliminar el agua que se haya disuelto en él durante los lavados. La norma EN 14214 especifica un contenido máximo de agua en el biodiésel de 500 ppm. Para eliminar el agua en el rotavapor se necesita una temperatura más alta que antes (60 °C) y un mayor tiempo de destilación (en torno a 90 min) debido al mayor punto de ebullición del agua. Además, se utiliza un vacío de 0,9 bar respecto a la presión atmosférica para disminuir el tiempo de destilado.

3.2 Producción de lejías negras

3.2.1 Materiales

- Paja de cereal de cebada
- Hidróxido sódico marca Sigma Aldrich en pellets con una pureza del 98%
- Agua

3.2.2 Método experimental

El proceso de obtención de lejías negras es el proceso llamado a la soda, utilizado principalmente para la producción de pasta de papel a partir de materias primas no madereras. La instalación utilizada consiste en un agitador, un reactor de 5 litros y un tamiz. El calentamiento se ha llevado a cabo de forma directa utilizando gas butano. También se utiliza un termopar para el control de la temperatura.

El primer paso es el pesado de 300 gramos de paja y su lavado. Tras esto se añaden 27 gramos de hidróxido sódico y 4,5 litros de agua. Todo esto se introduce dentro del tamiz que se encuentra en el reactor. Una vez introducida la paja y la disolución se procede a calentar la mezcla hasta una temperatura aproximada de 95 °C. Cuando se alcanza esa temperatura, se dejará transcurrir la reacción durante 3 horas. Es necesario ir añadiendo progresivamente agua durante este tiempo debido a la evaporación de la misma.

Una vez transcurridas las 3 horas de reacción se prensa la paja cocida para recuperar la máxima cantidad de líquido posible. El líquido resultante de la reacción se deja hervir para reducir el volumen hasta 1 litro y así obtener mayor concentración de lignina. La concentración de sólido obtenida es de aproximadamente un 10%.

La cantidad total de lejías negras necesarias para los experimentos han sido producidas en distintos días por lo que, tras acabar la producción, se mezcló y se congeló para obtener una materia prima homogénea.

3.3 Producción de lignina como subproducto de la producción de bioetanol celulósico

La segunda materia prima utilizada para la obtención de antioxidantes derivados de la lignina ha sido un subproducto de la producción de bioetanol celulósico llamado *stillage*. Esta disolución rica en lignina ha sido cedida por Abengoa Research la cual posee distintas plantas de producción de bioetanol celulósico [20].

Para la producción del bioetanol celulósico se parte de biomasa multicelulósica, residuos de cultivos y fibras de plantas.

A esta materia prima se le realiza un pretratamiento que consiste en hacerlo reaccionar a alta temperatura y presión con amoníaco para obtener una materia que se adecue más a la hidrólisis enzimática [21]. Tras el pretratamiento se

realiza un lavado para eliminar los residuos no deseados y se pasa a realizar la hidrólisis enzimática. Este tratamiento se realiza con la enzima *Saccharomyces cerevisiae*. Esta enzima consigue adaptar las cadenas de la materia prima para que en su fermentación se obtenga una mayor cantidad de etanol. Con la materia ya adaptada, se fermenta y una vez completada esta, se realiza la destilación de la disolución para así obtener un etanol que se pueda usar como combustible.

Como un subproducto de la destilación se obtiene el llamado “stillage” rico en lignina que más tarde se disolverá en agua para obtener el material que más tarde utilizaremos en el reactor de despolimerización.

3.4 Tratamiento hidrotérmico de la lignina

3.4.1 Materiales

- Licor negro de procesado semiquímico de paja.
- Agua.
- Catalizador JDF-L1 o ZY.
- “Stillage” de producción de etanol celulósico.

3.4.2 Método experimental

Los experimentos de tratamiento hidrotérmico de la lignina se realizaron en un reactor tipo autoclave PARR HP/HT serie 4570 y modelo 4575. El reactor posee un volumen de 500 mL además de poder trabajar con altas presiones hasta 350 bar y altas temperaturas hasta 500 °C.

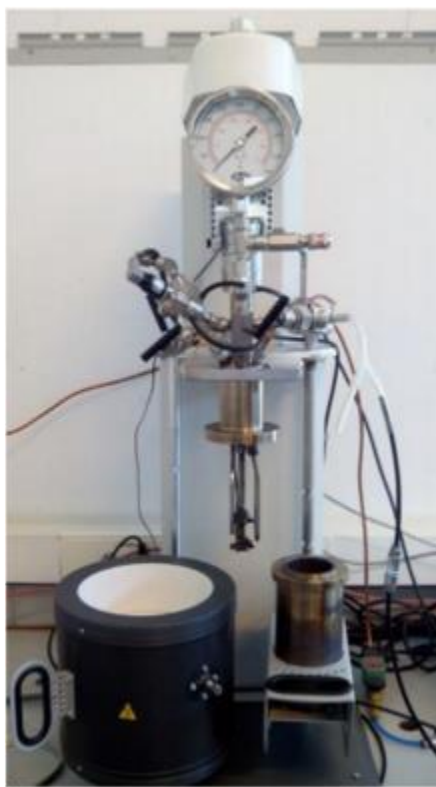


Figura 12. Reactor autoclave

Además del autoclave, el reactor posee una varilla de agitación con un motor para el mezclado durante la reacción, un horno de calentamiento y un sistema de refrigeración por agua con una electroválvula como elemento final de control de temperatura.

El procedimiento de trabajo es el siguiente. Primero se prepara la disolución de lignina. Esta disolución debe tener un contenido de sólidos igual al 7%. El licor negro o la lignina procedente de Abengoa tiene mayor concentración por lo que es necesario diluir con agua para alcanzarla. Este material se introduce al reactor junto con el catalizador si se utiliza, añadiendo 5 gramos del catalizador correspondiente a la disolución, o vertiendo el contenido directamente si no se utiliza. El peso de la disolución introducida en el reactor es de 200 gramos sin contar los 5 gramos de catalizador. Tras esto, se aprietan los tornillos con la llave dinamométrica y se aseguran los cierres de la tapa. El siguiente paso consiste en hacer vacío en el reactor hasta 0,5 bar para a continuación presurizar el

reactor con nitrógeno y vaciarlo tres veces. Este paso se realiza para asegurar que solo hay atmosfera inerte dentro del reactor.

Primero, se asegura que la temperatura del reactor sea 20 °C. A continuación, se comienza a calentar el reactor gracias al horno a razón de 5 °C/min hasta una temperatura final de 325 °C. Una vez llegado a la temperatura deseada, se cierra la llave de circulación de agua y se deja reaccionar durante 1 hora. Cuando ha pasado este tiempo se procede a enfriar el reactor retirando el horno y abriendo la circulación de agua. El tiempo de enfriado es de 1 hora y 30 minutos.

Cuando el reactor se encuentra por debajo de 25 °C se procede a la extracción de los gases presentes en el reactor que se recogen para su posterior análisis cromatográfico

Una vez ya retirados los gases, se procede a la apertura del reactor aflojando los tornillos con la llave dinamométrica. Acto seguido se extrae el líquido y sólido resultantes de esta reacción. Esto se hace vertiendo el contenido del reactor sobre un vaso de precipitados. Como se forman sólidos que se pegan al fondo del reactor, al termopar y al agitador se realiza un lavado con agua de dichos elementos intentando perder la mínima cantidad posible de sólido. Todas las pérdidas han sido contabilizadas por diferencia de pesada de los diferentes vasos para poder cerrar el balance de materia.

El líquido y el sólido se almacenan en la misma botella. Esta disolución resultante se va a someter al siguiente proceso.

Primero se realiza un filtrado a vacío en un matraz Erlenmeyer de doble paso [22] con la disolución sin tratar para eliminar el catalizador y los sólidos producidos en la reacción. El sólido resultante de esta filtración se lleva a una mufla donde se quema a 700 °C para comprobar la cantidad de cenizas resultantes de la reacción. Tras este filtrado, el líquido resultante, que contiene la mayor parte de los derivados de la lignina, se acidifica hasta pH 1 utilizando HCl 2N. Una vez alcanzado el pH se calienta la disolución durante 15 minutos a 70 °C para que la posible fracción oligomérica precipite. Pasado el tiempo, se

vuelve a filtrar la disolución a vacío. De este filtrado obtenemos un líquido y un sólido que contiene las fracciones pesadas de la lignina que nos servirá para dopar biodiésel [22]. La cantidad de sólidos precipitados de esta manera ha sido bastante pequeña en los experimentos, lo que indica un alto grado de despolimerización del material de partida. Se necesitaría trabajar a mayor escala para comprobar la posible aplicación de este sólido como antioxidante.

3.4.3 Variables de operación consideradas

Como se ha comentado, basándonos en trabajos anteriores las condiciones de operación utilizadas en este Trabajo de Fin de Grado ha sido una temperatura de 325 °C y un tiempo de reacción de 1 hora [2].

Durante la realización del tratamiento hidrotérmico se ha monitorizado el valor de la presión a lo largo del experimento. La solución que introducida en el reactor autoclave constaba siempre de un 7% de lignina y el resto, 93%, de agua. Sin contar el catalizador, que se añade a los 200 gramos de disolución. Con esto, sería razonable esperar que la presión máxima alcanzada en el reactor fuera cercana a la presión de vapor de agua a la temperatura si en la reacción de despolimerización no se produce una alta cantidad de gases incondensables que puedan aumentar la presión.

La presión máxima obtenida en las reacciones realizadas ha sido 118 bar.

Esto confirma lo comentado anteriormente ya que la presión del reactor se acerca a la presión de vapor del agua a esa temperatura que es de 119,4 bar.

La variación de la presión máxima desde la teórica a la obtenida experimentalmente es muy pequeña lo que nos indica que no hay una producción significativa de gases incondensables en el tratamiento térmico.

Como se ha comentado, se han utilizado dos materias primas diferentes y se han introducido dos tipos de catalizadores en los experimentos, siendo uno de ellos una zeolita de tipo Y, y otro un titanosilicato JDF-L1. Cada experimento se ha realizado por duplicado para comprobar la repetibilidad.

Los experimentos realizados para este trabajo se detallan en la Tabla 5:

Tabla 5. Experimentos realizados

Número de experimento	Materia prima	Catalizador
1	Lignina Soda	No
2	Lignina Soda	No
3	Lignina Soda	Zy
4	Lignina Soda	Zy
5	Lignina Soda	JDF-L1
6	Lignina Soda	JDF-L1
7	Lignina Abengoa	No
8	Lignina Abengoa	No
9	Lignina Abengoa	Zy
10	Lignina Abengoa	Zy
11	Lignina Abengoa	JDF-L1
12	Lignina Abengoa	JDF-L1

3.4.4 Dopado del biodiésel con los aditivos obtenidos

El propósito inicial de este trabajo era dopar el biodiésel con la fracción líquida y sólida obtenidas en los sucesivos filtrados. Finalmente, solo ha sido posible aditar el biodiésel con la fracción líquida debido a la pequeña cantidad obtenida de sólido pesado tras el segundo filtrado.

El primer paso a la hora de dopar el biodiésel es obtener el porcentaje de sólidos que posee la muestra líquida obtenida en el segundo filtrado ya que estos compuestos sólidos son los que realmente nos van a dar las propiedades antioxidantes para el biodiésel.

Para obtener el contenido en sólidos de estas muestras se introdujeron 2 o 3 gramos de líquido en un recipiente y dejándose secar a 40 °C en una estufa durante un día. Una vez seca la muestra, por diferencia de pesado se determinó el contenido en sólidos del líquido.

Tras calcular el contenido en sólidos se procedió a obtener el aditivo sólido necesario para la adición. Fue necesario primero eliminar el agua en la que se encuentra disuelto el aditivo. Para eliminar toda el agua de la muestra se mantiene el líquido durante 6 horas en el rotavapor a 60 °C y 0,1 bar. Para acabar de eliminar toda la humedad se deja secar toda la noche en un baño de arena a 45 °C.

Una vez obtenido el aditivo sólido, se procedió a introducir el biodiésel en la cantidad necesaria para doparlo, de modo que este aditivo fuese un 3% de la disolución final. Para asegurar una buena disolución de los aditivos en el combustible, se introdujo la mezcla durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos.

La cantidad real disuelta de aditivos en el biodiésel resultó ser inferior a la mezclada inicialmente ya que una cantidad importante del sólido no se disolvió. Se estima que la concentración real de aditivo en el biodiésel estaría entre el 0,5 y el 1%.

Tras la disolución de los aditivos, se llevó la muestra a una centrifugadora donde se procesó la muestra durante 15 minutos a una velocidad de 4500 rpm. Este procedimiento se llevó a cabo para eliminar compuestos sólidos que no son completamente solubles en el biodiésel y que pudieran ocasionar problemas en las pruebas que se realizarán a este combustible dopado. Con este sólido eliminado, el porcentaje de aditivo disuelto en el biodiésel es aún menor que el comentado anteriormente.

Tras la centrifugación, se separó este sólido poco soluble y se obtuvo una muestra líquida preparada para los ensayos de calidad del biodiésel.

La primera prueba que se realizó a este biodiésel dopado fue un análisis de agua para comprobar si cumple la norma. La norma UNE 14214 fija un contenido máximo de agua en el biodiésel de 500 ppm. Si el biodiésel dopado supera este valor es necesario llevarlo al rotavapor hasta conseguir un valor que permita cumplir la norma de calidad.

Tras asegurar un contenido en agua acorde a la norma, se procedió a hacer tres pruebas:

- Estabilidad a la oxidación
- Punto de obstrucción de filtro en frío
- Viscosidad cinemática

3.4.5 Análisis de propiedades del biodiésel

Para realizar los análisis de propiedades del biodiésel sin dopar y dopado con los aditivos obtenidos se han utilizado los siguientes equipos:

- Contenido en agua, con el equipo valorador coulombimétrico *Karl-Fischer, Mettler-Toledo modelo C20*.
- Estabilidad a la oxidación (OXY), con el equipo *Oxidation Stability Tester PetroOXY*.
- Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), con un instrumento automático *FPP 5GS, modelo 7890A*.
- Viscosidad cinemática, con un viscosímetro capilar cinemático de vidrio de la marca *Cannon-Fenske (T-845)*.

En el ANEXO II: Materiales y métodos se describen con detalle los equipos y métodos para el análisis de estas propiedades.

3.4.6 Análisis de varianza (ANOVA)

Para estudiar la influencia de los distintos tipos de catalizadores y de las materias primas se ha realizado un estudio estadístico de la varianza (ANOVA). Para realizarlo se ha utilizado el programa Minitab 17.

Este análisis de varianza nos permite introducir variables categóricas como son los dos tipos de lignina y los catalizadores además de variables objetivos como pueden ser los rendimientos y mejora de la estabilidad a la oxidación.

Al introducir las variables categóricas y numéricas en el programa, este realiza el análisis de la varianza bajo un intervalo de confianza, que en nuestro caso será del 95%. Tras hacer el tratamiento matemático el programa nos da un valor de p que nos indicará si las distintas variables introducidas tienen efecto sobre la variable estudiada.

El valor p y el intervalo de confianza están estrechamente relacionadas. Trabajamos con un intervalo del 95% que en valor absoluto es 0,95. La resta del valor absoluto al número 1 nos dará el valor máximo de p. Este valor máximo nos indica que, si una variable supera este valor, su efecto no será significativo sobre la variable estudiada. Así pues, el valor máximo de p para que tenga efecto es de $1 - 0,95 = 0,05$. Toda variable que tenga una p mayor de 0,05 indicara que su efecto no es significativo.

4. Resultados

4.1 Rendimientos

La despolimerización de la lignina mediante tratamiento hidrotérmico produce tres fases. Una sólida, otra líquida y por último una fase gaseosa.

Para observar la influencia de las materias primas y de los catalizadores sobre la producción de las distintas fases, se ha calculado el rendimiento a sólido, líquido y gas. Estos rendimientos han tomado como referencia la masa inicial de disolución introducida en el reactor.

En la Tabla 6 se muestran los rendimientos y el cierre del balance del balance de materia para todos los experimentos.

Tabla 6. Rendimientos y cierre del balance de materia

Nº exp	Catalizador	Materia prima	Masa inicial de disolución (g)	Rendimiento a sólido (%)	Rendimiento a líquido (%)	Rendimiento a gas (%)	Cierre balance (%)
1	Sin catalizador	Soda	199,5	0,18	95,24	1,07	96,56
4	Sin catalizador	Soda	198,68	0,18	95,71	0,8	96,87
2	Zy	Soda	199,47	0,24	90,58	0,68	95,25
5	Zy	Soda	198,89	0,23	91,87	0,55	96,5
3	JDF-L1	Soda	198,7	0,36	94,63	0,48	98,44
6	JDF-L1	Soda	198,88	0,39	80,97	0,55	89,57
7	Sin catalizador	Abengoa	199,13	0,33	95,09	0,45	96,8
8	Sin catalizador	Abengoa	199,15	0,92	90,13	1,05	94,01
9	Zy	Abengoa	199,16	0,7	91,98	0,6	96,99
10	Zy	Abengoa	199,52	0,87	91,5	0,54	96,64
11	JDF-L1	Abengoa	199,34	0,79	91,49	0,68	96,68
12	JDF-L1	Abengoa	199,52	0,96	91,32	0,93	96,93

Como se pueden observar en los datos de la tabla todos los balances de materia cerraron por encima del 94% lo que indica que no hubo grandes pérdidas de material durante el procedimiento de experimentación. La única excepción es el experimento número 6 que corresponde a la materia prima licor negro y al catalizador JDF-L1. El balance de este experimento cerró en 89,57% lo que puede indicar fallos en la medición de los productos y de los reactivos o también puede indicar una pérdida en el sistema experimental.

4.1.1 Rendimiento a sólido

El ANOVA al rendimiento hacia al sólido se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. ANOVA del rendimiento a sólido

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	0,84957	0,169915	5,01	0,037
Lineal	3	0,84406	0,281353	8,30	0,015
Catalizador	2	0,09905	0,049525	1,46	0,304
Materia prima	1	0,74501	0,745008	21,97	0,003
Interacciones de 2 términos	2	0,00552	0,002758	0,08	0,923
Catalizador*Materia prima	2	0,00552	0,002758	0,08	0,923
Error	6	0,20345	0,033908		
Total	11	1,05302			

Como se puede observar en la tabla anterior para el catalizador se obtiene un valor de p de 0,304 y para la materia prima se obtiene un valor de p de 0,003. Esto nos indica que el cambio del distinto tipo de catalizador no tiene efecto alguno sobre la producción de sólido. Sin embargo, para la materia prima al obtener una $p < 0,05$ si que existe un efecto sobre la obtención de sólido. Esto se debe a que las dos materias primas han tenido un origen muy diferente y han sido almacenadas también en condiciones diferentes.

La interacción de ambas variables obtiene una p de 0,923 lo que nos indica que tampoco tiene efecto la interacción entre variables.

El método ANOVA nos proporciona una ecuación que nos muestra si es positivo o negativo el efecto de las variables. Este efecto se muestra en la Ecuación 1.

Ecuación 1. Efecto sobre el rendimiento a sólido

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento a sólido} = & 0,5125 - 0,1100 \text{ Catalizador_No cat} + 0,1125 \text{ Catalizador_JDF-L1} \\ & - 0,0025 \text{ Catalizador_Zy} - 0,2492 \text{ Materia prima_Soda} \\ & + 0,2492 \text{ Materia prima_Abengoa} \\ & + 0,0267 \text{ Catalizador*Materia prima_No cat Soda} \\ & - 0,0267 \text{ Catalizador*Materia prima_No cat Abengoa} \\ & - 0,0008 \text{ Catalizador*Materia prima_JDF-L1 Soda} \\ & + 0,0008 \text{ Catalizador*Materia prima_JDF-L1 Abengoa} \\ & - 0,0258 \text{ Catalizador*Materia prima_Zy Soda} \\ & + 0,0258 \text{ Catalizador*Materia prima_Zy Abengoa} \end{aligned}$$

La ecuación nos muestra que la lignina obtenida mediante el proceso a la soda tiene efecto negativo y la materia prima procedente de Abengoa tiene efecto positivo sobre la obtención de sólido.

El programa de tratamiento estadístico nos permite la obtención de gráficas para visualizar mejor el efecto de las variables. En la Figura 13 se muestran los efectos de las dos variables categóricas sobre el rendimiento a sólido.

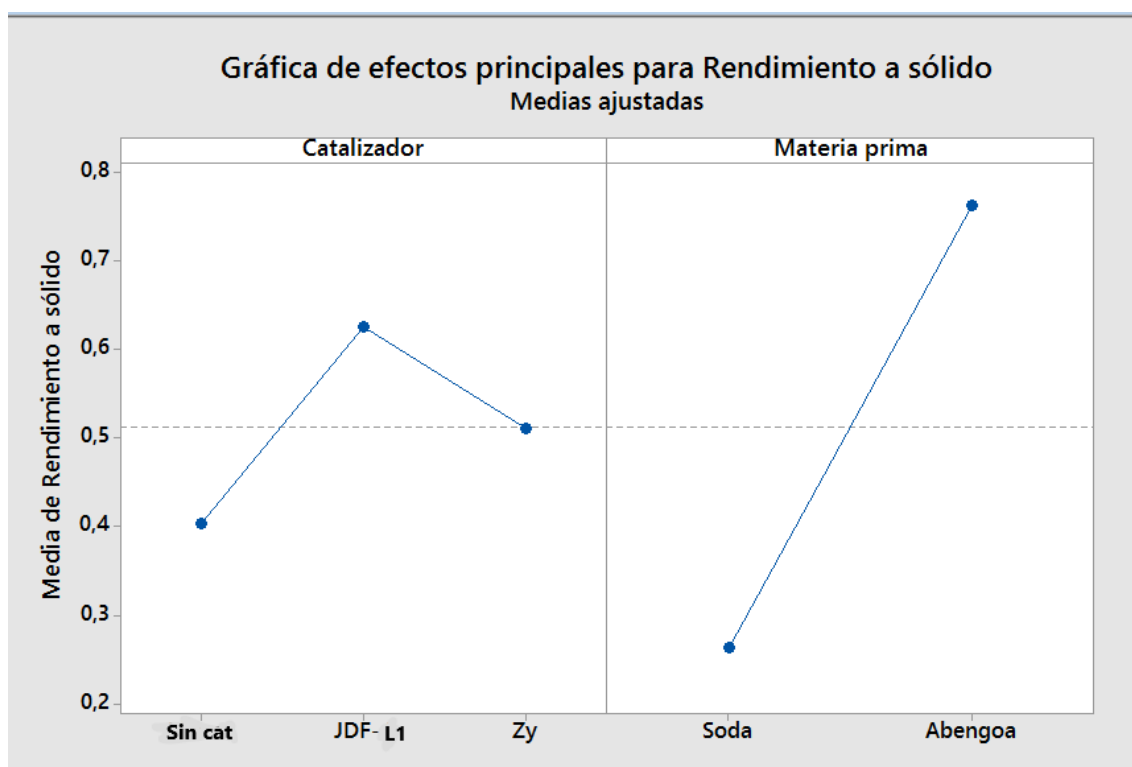


Figura 13. Efecto de las variables categóricas sobre el rendimiento

Esta gráfica nos muestra el rendimiento a sólido respecto a las variables. Se puede observar cómo, aunque el efecto del catalizador no es significativo, el catalizador JDF-L1 es el que produce un mayor rendimiento a sólido y el experimento sin catalizador es el que obtiene menor rendimiento. Respecto a la materia prima, la gráfica coincide con la ecuación 1 ya que observamos una mayor producción con la lignina de Abengoa que la obtenida por el proceso a la soda.

4.1.2 Rendimiento a líquido

El estudio de análisis de varianza ANOVA realizado sobre el rendimiento a líquido se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. ANOVA del rendimiento a líquido

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	61,205	12,2410	0,69	0,650
Lineal	3	40,260	13,4202	0,75	0,559
Catalizador	2	39,735	19,8677	1,12	0,387
Materia prima	1	0,525	0,5250	0,03	0,869
Interacciones de 2 términos	2	20,944	10,4722	0,59	0,584
Catalizador*Materia prima	2	20,944	10,4722	0,59	0,584
Error	6	106,671	17,7785		
Total	11	167,876			

Los valores de p obtenidos para el catalizador y la materia prima han sido de 0,387 y 0,869 respectivamente. Ambos valores están significativamente por encima del valor límite de 0,05. Esto nos indica que ni el catalizador ni la materia prima tienen un efecto significativo respecto al rendimiento a líquido. Esto se puede deber probablemente a que la mayoría de la disolución introducida en el reactor de tratamiento hidrotérmico es agua y, por lo tanto, aunque descompongamos la lignina, el líquido seguirá siendo básicamente agua y por lo tanto ni el catalizador ni la materia prima tendrán un efecto medible.

4.1.3 Rendimiento a gas

Los resultados del análisis de varianza ANOVA hacia el rendimiento a gas se muestra en la Tabla 9. La cantidad de gas ha sido obtenida mediante la presión y el volumen de gas al final de experimento.

Tabla 9. ANOVA del rendimiento a gas

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	0,254167	0,050833	1,17	0,419
Lineal	3	0,135017	0,045006	1,04	0,441
Catalizador	2	0,133817	0,066908	1,54	0,288
Materia prima	1	0,001200	0,001200	0,03	0,873
Interacciones de 2 términos	2	0,119150	0,059575	1,37	0,323
Catalizador*Materia prima	2	0,119150	0,059575	1,37	0,323
Error	6	0,260400	0,043400		
Total	11	0,514567			

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores de p obtenidos para el catalizador y materia prima son de 0,288 y 0,873 respectivamente. Estos valores

al estar por encima del valor de referencia de 0,05 nos indican que estas variables no tienen un efecto significativo sobre la producción de gas.

Aun sin tener un efecto significativo, en cada experimento se producían distintas cantidades de gas y distinta composición. Las distintas composiciones de los gases en cada experimento (en base libre de nitrógeno) se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Composición de los gases en cada experimento

Nº exp	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₂ (%)	H ₂ S (%)	Cierre balance (%)
1	29,37	6,28	1,96	62,05	0,16	0,07	0,09	0,02	98,01
2	26,69	7,91	1,39	63,62	0,18	0,11	0,05	0,04	98,44
3	28,01	10,25	1,54	76,18	0,25	0,13	0,02	0,00	99,12
4	27,31	8,22	1,30	61,19	0,80	0,59	0,59	0,00	100,58
5	24,11	24,16	9,68	36,29	3,62	0,48	0,46	1,21	100,40
6	25,86	7,70	1,46	61,96	0,52	0,44	1,51	0,55	101,07
7	1,86	4,74	5,23	86,62	1,21	0,19	0,08	0,08	94,95
8	0,67	1,18	2,20	94,36	0,77	0,32	0,30	0,21	93,79
9	0,95	1,40	2,95	93,48	0,83	0,35	0,04	0,00	94,90
10	0,87	1,91	3,47	91,87	1,10	0,55	0,24	0,00	94,39
11	1,06	10,99	0,00	85,94	0,98	0,60	0,38	0,05	93,80
12	2,08	2,14	3,81	90,88	0,64	0,35	0,03	0,06	95,48

El N₂ es el compuesto que mayor fracción volumétrica tiene. Sin embargo, no ha de ser tenido en cuenta debido a que antes del experimento se purga el reactor con nitrógeno y al finalizar el experimento, si la presión final no es suficiente para llenar una bolsa de gas, se añade nitrógeno al reactor para poder analizar los gases. Es esta la razón por lo que se ha eliminado el N₂ de la Tabla 10. Así pues, los compuestos mayoritarios son el H₂ y el CO₂. Es necesario mencionar que en el experimento 5 hubo un problema con la válvula de salida de los gases en el reactor y ocurrió una fuga por lo que los resultados del cromatógrafo de ese experimento pueden presentar tendencias anómalas.

Se puede observar claramente como la materia prima tiene un importante efecto sobre la producción de H_2 y CO_2 . Los experimentos del 1 al 6 que corresponden a la lignina obtenida mediante el proceso a la soda producen un porcentaje de hidrogeno (en base libre de nitrógeno) que esta entre el 25 y el 30% mientras que los experimentos del 7 al 12 que corresponden a la lignina cedida por Abengoa tienen unos porcentajes de hidrogeno significativamente más bajos y ninguno supera el 2.1%.

En contraposición al hidrógeno, la lignina de Abengoa en general produce más cantidad de CH_4 y de CO_2 .

Para tener confirmar el efecto del material sobre la producción de estos gases, se ha realizado un análisis de varianza para el H_2 y el CO_2 . Se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 11. ANOVA de producción de H_2

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	1964,29	392,86	225,30	0,000
Lineal	3	1961,66	653,89	375,00	0,000
Catalizador	2	4,78	2,39	1,37	0,323
Materia prima	1	1956,87	1956,87	1122,27	0,000
Interacciones de 2 términos	2	2,63	1,32	0,76	0,510
Catalizador*Materia prima	2	2,63	1,32	0,76	0,510
Error	6	10,46	1,74		
Total	11	1974,75			

Tabla 12. ANOVA de producción de CO_2

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	3145,6	629,12	7,28	0,016
Lineal	3	2869,2	956,39	11,07	0,007
Catalizador	2	113,1	56,54	0,65	0,553
Materia prima	1	2756,1	2756,09	31,90	0,001
Interacciones de 2 términos	2	276,4	138,21	1,60	0,277
Catalizador*Materia prima	2	276,4	138,21	1,60	0,277
Error	6	518,4	86,40		
Total	11	3664,0			

Como se puede observar, tanto para el H_2 y para el CO_2 , el valor de p para el catalizador supera el valor de 0,05 por lo que se puede afirmar que los catalizadores no tienen ningún efecto significativo en la producción de gases. Al

contrario, ocurre con la materia prima, ambos valores de p están por debajo de 0,05 y tienen un efecto significativo para la producción de gases. Esto confirma lo comentado anteriormente.

En las siguientes figuras se muestran con mayor claridad los efectos sobre la producción de gases.

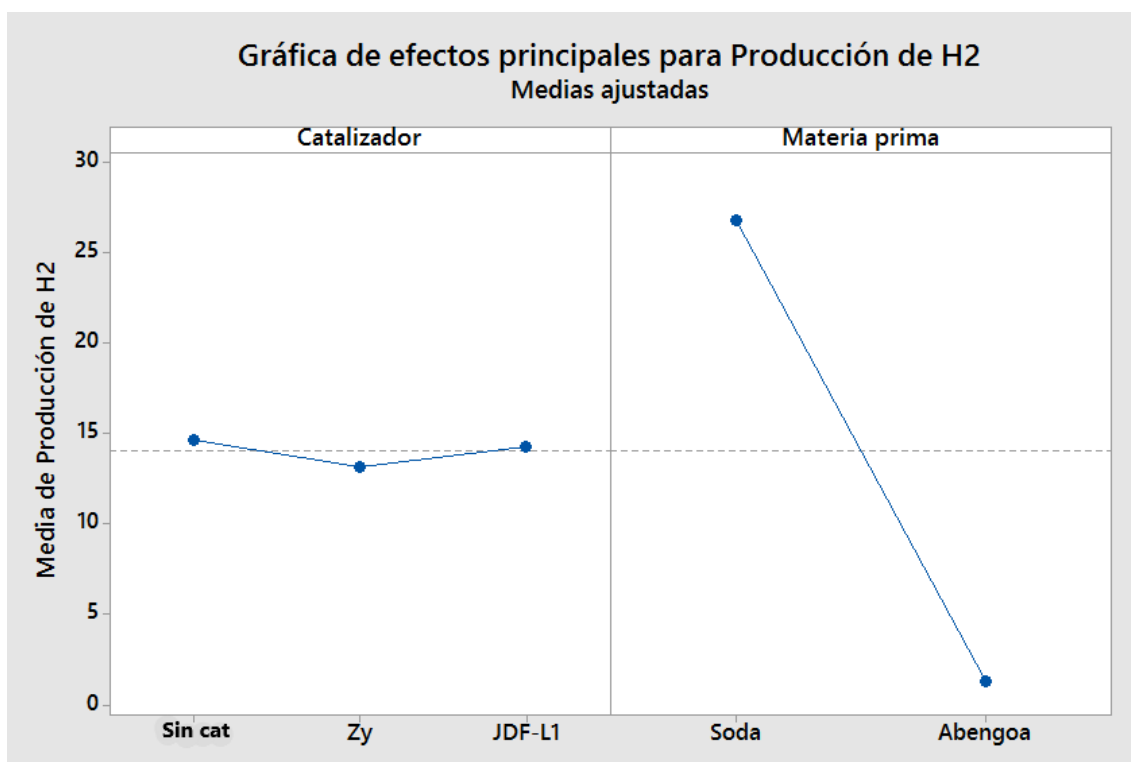


Figura 14. Efecto de las variables sobre la producción de H₂

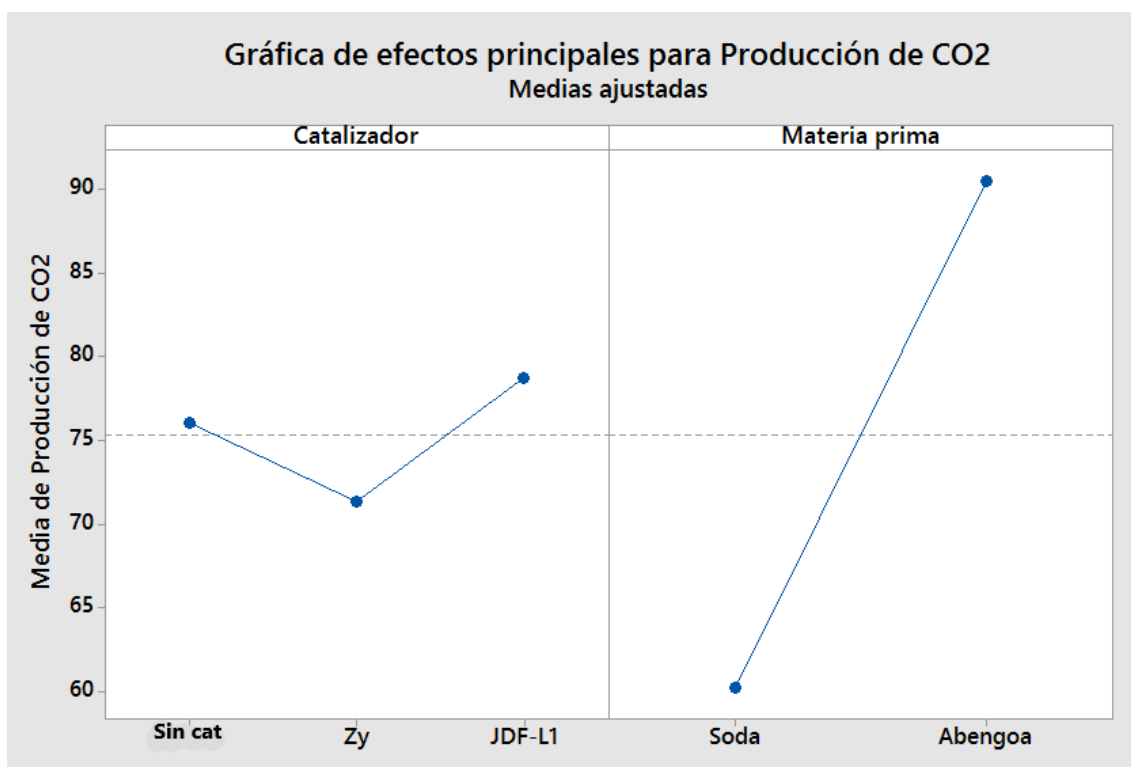


Figura 15. Efecto de las variables sobre la producción de CO₂

4.2 Estabilidad a la oxidación del biodiésel

El procedimiento para tratar las muestras en las pruebas de oxidación del biodiésel ha sido explicado en el apartado 3.3.4. *Dopado del biodiésel con los aditivos obtenidos*. La estabilidad a la oxidación del biodiésel ha sido medida con el equipo *Oxidation Stability Tester PetroOXY*. Si bien no es el método establecido por la norma EN 14214, es un método muy generalizado que presenta como ventajas una mayor precisión en la medida y un menor tiempo de análisis que su alternativa, el método Rancimat. El biodiésel utilizado para las pruebas se preparó en distintos días, sin embargo, una vez obtenida una cantidad de biodiésel suficiente se mezcló y se congeló obteniendo una muestra homogénea, descongelándose las cantidades necesarias para la realización de cada prueba. Con el fin de evitar el efecto de la oxidación de cada muestra antes de dopar, se realizó un blanco del biodiésel a la vez que se medía la oxidación de la muestra dopada. A partir de estos dos valores se calculó el % de mejora

OXY, que es el porcentaje de aumento de la estabilidad respecto de la oxidación de la muestra sin dopar. Este porcentaje de mejora se calcula según se muestra en la Ecuación 2.

Ecuación 2. % de mejora OXY

$$\% \text{ de mejora OXY} = \frac{t(OXY)_{Dopado} - t(OXY)_{Blanco}}{t(OXY)_{Blanco}} * 100$$

En la Tabla 13 se muestran los valores de estabilidad a la oxidación del biodiésel dopado con los diferentes aditivos y también el blanco realizado el mismo día que se realizó el dopaje de cada muestra. Como para cada muestra se hizo una repetición del análisis, los resultados se muestran con la media de los dos resultados y su desviación estándar.

Tabla 13. Tiempo de oxidación de cada muestra

Nº exp	Catalizador	Materia prima	t(OXY) Blanco (min)	t(OXY) Dopado (min)
1	Sin catalizador	Soda	10,21±0,02	25,56±0,2
4	Sin catalizador	Soda	11,4±0,15	27,65±0,5
2	Zy	Soda	11,83±0,4	24,97±0,5
5	Zy	Soda	11,51±0,2	27,38±0,17
3	JDF-L1	Soda	11,31±0,1	9,44±0,1
6	JDF-L1	Soda	11,57±0,15	12,62±0,95
7	Sin catalizador	Abengoa	10,85±0,13	11,94±0,15
8	Sin catalizador	Abengoa	11,10±0,18	12,50±0,7
9	Zy	Abengoa	10,41±0,13	10,25±0,1
10	Zy	Abengoa	10,88±0,4	11,79±0,13
11	JDF-L1	Abengoa	11,38±0,17	14,48±0,03
12	JDF-L1	Abengoa	11,01±0,12	13,77±0,18

Con estos datos se aplica la fórmula mencionada anteriormente para obtener el porcentaje de la mejora del biodiésel dopado respecto al blanco. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. % de mejora OXY

Nº exp	Catalizador	Materia prima	t(OXY) Blanco (min)	t(OXY) Dopado (min)	% de mejora OXY
1	Sin catalizador	Soda	10,21±0,02	25,56±0,2	150,26
4	Sin catalizador	Soda	11,4±0,15	27,65±0,5	142,58
2	Zy	Soda	11,83±0,4	24,97±0,5	111,07
5	Zy	Soda	11,51±0,2	27,38±0,17	137,88
3	JDF-L1	Soda	11,31±0,1	9,44±0,1	-16,52
6	JDF-L1	Soda	11,57±0,15	12,62±0,95	9,07
7	Sin catalizador	Abengoa	10,85±0,13	11,94±0,15	10,04
8	Sin catalizador	Abengoa	11,10±0,18	12,50±0,7	12,60
9	Zy	Abengoa	10,41±0,13	10,25±0,1	-1,48
10	Zy	Abengoa	10,88±0,4	11,79±0,13	8,31
11	JDF-L1	Abengoa	11,38±0,17	14,48±0,03	27,24
12	JDF-L1	Abengoa	11,01±0,12	13,77±0,18	25,05

En general, los duplicados de los experimentos que se han realizado han obtenido, excepto contadas excepciones, resultados similares por lo que podemos considerar los resultados reproducibles.

A primera vista se observa que los resultados varían sustancialmente para las distintas materias primas y catalizadores. Sin embargo, el mejor resultado obtenido es de un 150,26% para el licor negro sin catalizador, que es un resultado muy positivo ya que representa una importante mejora respecto al biodiésel original.

A estos resultados de estabilidad a la oxidación se le ha realizado el estudio estadístico ANOVA que ha permitido obtener los siguientes resultados.

Tabla 15. ANOVA a la mejora de la estabilidad a la oxidación

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	42059,7	8411,9	107,32	0,000
Lineal	3	27085,6	9028,5	115,19	0,000
Catalizador	2	8862,5	4431,2	56,53	0,000
Materia prima	1	18223,2	18223,2	232,49	0,000
Interacciones de 2 términos	2	14974,1	7487,1	95,52	0,000
Catalizador*Materia prima	2	14974,1	7487,1	95,52	0,000
Error	6	470,3	78,4		
Total	11	42530,0			

Como se puede observar en la Tabla 15 ambas variables, catalizador y materia prima, obtienen un valor de p muy bajos y cercanos a 0. Este valor al estar por debajo del valor máximo de 0,05 nos indica que ambas variables tienen efectos significativos sobre el porcentaje de mejora en la estabilidad a la oxidación. También obtenemos que la interacción entre catalizador y materia prima está por debajo de ese 0,05 por lo que la interacción de las 2 variables también tiene efecto significativo sobre la estabilidad a la oxidación.

Se pueden observar estos efectos en las siguientes figuras.

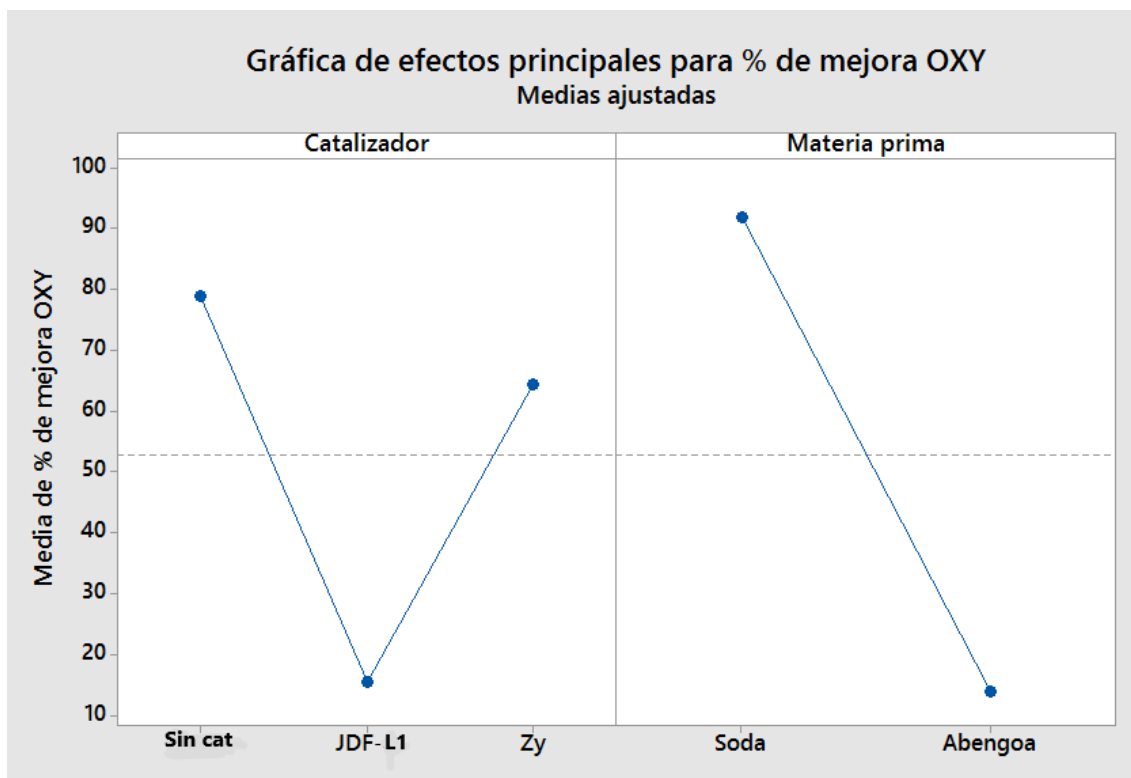


Figura 16. Efectos principales de las variables

En la Figura 16 se observa los efectos mencionados anteriormente, sin embargo, ningún catalizador mejora al aditivo obtenido sin catalizador como antioxidante para el biodiésel. También se comprueba la mayor efectividad de los antioxidantes obtenidos a partir del licor negro.

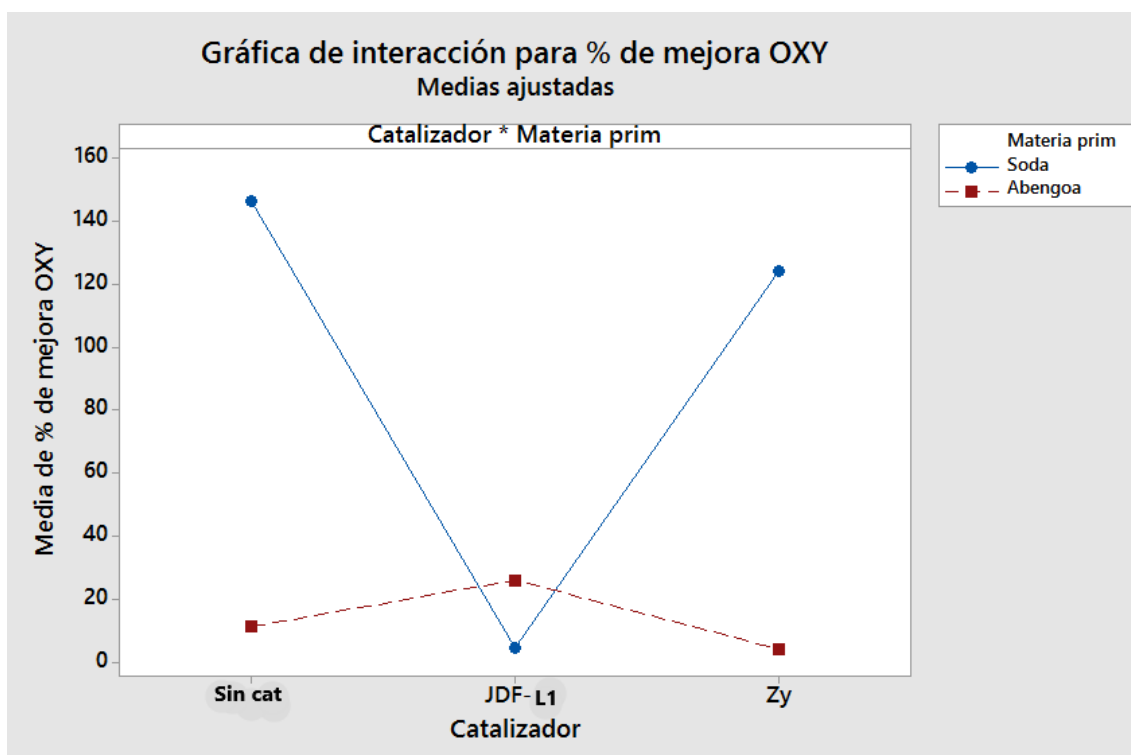


Figura 17. Interacciones entre variables

En la Figura 17 se puede observar las interacciones entre las variables. Se ve claramente como para el licor negro el peor catalizador es el JDF-L1 y el mejor es el Zy, sin embargo, ninguno mejora al aditivo producido en ausencia de catalizador.

Para la lignina cedida por Abengoa esto cambia. Para esta materia prima el mejor catalizador es el JDF-L1, justo al contrario que para la lignina del proceso a la soda.

4.2.1 Análisis Rancimat

Aunque el método PetroOXY, empleado en este trabajo es un método ampliamente utilizado por la comunidad científica, la norma 14214 establece el método Rancimat como método de referencia. En el método Rancimat indica un tiempo mínimo de inducción para cumplir la norma y así poder comercializar el biodiésel. Este tiempo de inducción ha de ser como mínimo de 8 horas. Este tiempo es solo para la norma europea, para la norma estadounidense

corresponde un tiempo de 3 horas. Para estimar los resultados en Rancimat equivalentes a los resultados PetroOXY obtenidos en este trabajo, se ha utilizado la Ecuación 3 donde f es igual a 0 si el biodiésel es un blanco o 1 si es biodiésel esta dopado. Esta ecuación ha sido obtenida en un trabajo previo del grupo [23].

Ecuación 3. Ecuación para obtener el tiempo según Rancimat

$$\text{Rancimat (min)} = (31,89 - 20,63 \cdot f) \cdot \text{PetroOXY (min)} + (-214,65 + 319,68 \cdot f)$$

Aplicando esta ecuación obtenemos el tiempo equivalente para el método Rancimat que se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Tiempos de inducción según Rancimat

Nº exp	Catalizador	Materia prima	Rancimat blanco (h)	Rancimat dopado (h)
1	Sin catalizador	Soda	1,85	6,54
4	Sin catalizador	Soda	2,48	6,94
2	Zy	Soda	2,71	6,43
5	Zy	Soda	2,54	6,88
3	JDF-L1	Soda	2,43	3,52
6	JDF-L1	Soda	2,57	4,11
7	Sin catalizador	Abengoa	2,18	3,99
8	Sin catalizador	Abengoa	2,32	4,09
9	Zy	Abengoa	1,95	3,67
10	Zy	Abengoa	2,20	3,96
11	JDF-L1	Abengoa	2,47	4,46
12	JDF-L1	Abengoa	2,27	4,33

Como se puede observar, aunque hay unas cuantas muestras que se acerquen a las 8 horas, no hay ninguna muestra que llegue a las 8 horas necesarias para cumplir la norma europea. Al contrario, ocurre para la norma americana que establece un tiempo Rancimat de 3 horas por lo que todas las muestras dopadas cumplirían la norma y podrían comercializarse. Del mismo modo, se puede ver que las muestras sin dopar (blancos) tienen tiempos de inducción inferiores a las 3 horas en todos los casos

Sin embargo, es necesario recordar que la cantidad de aditivos disueltos en el biodiésel a la hora de doparlo era bastante inferior al 3% por lo que se han conseguido muy buenos resultados para dosis muy pequeñas de adición

4.3 Otras propiedades importantes del biodiésel

El objetivo principal de este trabajo ha sido estudiar cómo afectan los aditivos antioxidantes obtenidos a partir de la lignina sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel. Pero esta no es la única propiedad a tener en cuenta en el biodiésel, ya que la introducción de aditivos puede modificar el valor de otras propiedades como las propiedades frías o la viscosidad. Como ya se comentó en el apartado 2.1.3 la norma UNE EN14214 tiene una serie de propiedades parametrizadas para permitir su comercialización. Así pues, a la vez que se ha medido la estabilidad a la oxidación del biodiésel también se ha medido el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) y la viscosidad cinemática. Es necesario comentar que estos ensayos, al contrario de la estabilidad a la oxidación (5 mL), necesitan una gran cantidad de muestra para llevar a cabo el análisis por lo que no se ha podido analizar todas las muestras disponibles por falta de material.

4.3.1 Viscosidad cinemática a 40°C

Como se muestra en la tabla de propiedades Tabla 1. Requisitos de aplicación general y métodos de ensayo para combustibles FAME según la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2016 de este trabajo, la norma establece un intervalo límite de viscosidad cinemática para la comercialización del biodiésel. Este intervalo es de 3,5 a 5 mm²/s. En la Tabla 17 se muestran los valores de viscosidad cinemática obtenidos para el biodiésel dopado y para el blanco.

Tabla 17. Valores de viscosidad cinemática

Nº exp	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Nº exp	Viscosidad cinemática (mm ² /s)
Blanco	4,24	7	4,28
1	4,27	9	4,26
2	4,27	11	4,26
3	4,31	12	4,26

Los valores obtenidos de viscosidad en las muestras dopadas respecto al biodiésel puro no han sufrido una variación importante y todas las muestras entran dentro del intervalo exigido por la norma debido a que ninguna muestra sobrepasa el valor de 5 mm²/s.

4.3.2 Punto de obstrucción de filtro en frío

Así como en la viscosidad cinemática, para el POFF tampoco se ha podido analizar todas las muestras debido al requerimiento de un volumen importante para realizar las pruebas (50mL). En la Tabla 18 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 18. Valores de POFF

Nº exp	Blanco	1	2	3	6	8	11
POFF (°C)	-1	-1,8	-1,8	-4	-4	-1,8	-1,8

Como se puede observar todas las muestras tienen valores para esta propiedad similares al biodiésel puro e incluso mejores. Los experimentos 3 y 6 que corresponden a lignina obtenida por el proceso soda con el catalizador JDF-L1 mejoran sustancialmente los datos de POFF y permiten disminuir en tres grados la temperatura de congelación del biodiésel.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la despolimerización de la lignina a través del tratamiento hidrotérmico de dos materias primas diferentes con alto contenido en lignina, licor negro obtenido por el proceso a la soda y “stillage” de la producción de etanol celulósico, bajo unas mismas condiciones de operación, (1 hora de reacción y 325 °C), con y sin catalizador. Esto se ha realizado con el objetivo de obtener aditivos antioxidantes que mejoren la estabilidad a la oxidación del biodiésel. Las principales conclusiones que se han obtenido del trabajo realizado han sido las siguientes:

- El análisis de varianza sobre la distribución de productos ha mostrado que los catalizadores no tienen ningún efecto sobre la distribución de productos formados: de líquido, gas o sólido.
- La materia prima si tiene efecto sobre la producción de sólidos y en consecuencia la lignina producida mediante soda obtiene mucho menos sólido que la lignina procedente de Abengoa Research.
- El producto obtenido de la descomposición térmica de estos materiales tiene buenas propiedades antioxidantes, sobre todo para la lignina obtenida por el proceso a la soda, llegándose a obtener mejoras de hasta el 150%.
- Ningún catalizador consiguió mejorar los resultados obtenidos por el experimento sin catalizador en los antioxidantes derivados de las leñías negras.
- Los antioxidantes obtenidos a partir de la lignina cedida por Abengoa Research permitieron obtener peores resultados que el licor negro. Para esta materia prima los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador JDF-L1. Sin embargo, los mejores datos de mejora de la estabilidad a la oxidación de esta materia prima fueron significativamente inferiores que los derivados de la lignina obtenida a través del proceso a la soda.



- La utilización de aditivos no modificó sustancialmente otras propiedades del biocombustible como el comportamiento a baja temperatura (que mejoró ligeramente en algún caso) o la viscosidad.

A partir de estas conclusiones se puede afirmar que la lignina obtenida a través del proceso a la soda tiene potencial antioxidante para llegar a cumplir la norma UNE EN 14214 si se consigue optimizar la disolución de estos antioxidantes en el biodiésel.

6. Bibliografía

1. EuroStat. *Comisión Europea*. [cited 24/07/2017]; Available from: <http://ec.europa.eu/eurostat>.
2. Palomo de la Fuente, J., *Despolimerización de lignina procedente de leñas negras para la obtención de aditivos antioxidantes para el biodiésel*, Grupo de Procesos Termoquímicos. 2016, Universidad de Zaragoza: Escuela de Ingeniería y Arquitectura.
3. acción, E.e. *Los biocarburantes o biocombustibles líquidos*. 2006 [cited 20/05/2017]; Available from: <http://www.ecologistasenaccion.org/article18227.html>.
4. Shahir, V.K., C.P. Jawahar., P.R. Suresh, *Comparative study of diésel and biodiésel on CI engine with emphasis to emissions—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 45: p. 686-697.
5. RD 1085/2015; *Fomento de los Biocarburantes*, E.y.T. Ministerio de Industria, 2015.
6. McCormick, R.L., Ratcliff, M., Moens, L., Lawrence, R., *Several factors affecting the stability of biodiésel in standard accelerated tests*. 2007. 88(7): p. 651-657.
7. Kivevele, T.T., Mbarawa, M.M., Bereczky, A., Laza, T., Madarasz, J., *Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiésel produced from Croton Megalocarpus oil*. 2011. 92(6): p. 1244-1248.
8. Kleinert, M., T. Barth., *Phenols from Lignin*. Chemical Engineering & Technology, 2008. 31(5): p. 736-745.
9. Pandey, M.P., C.S. Kim., *Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods*. Chemical Engineering & Technology, 2011. 34(1): p. 29-41.
10. CORDIS. [cited 03/08/2017]; Available from: http://cordis.europa.eu/result/rcn/81659_es.html.
11. *Proceso de obtención de pulpa al sulfato o Kraft*. [cited 29/07/2017]; Available from: <https://www.textoscientificos.com/papel/pulpa/kraft>.
12. *Diccionario de la lengua española*. [cited 10/08/2017]; Available from: <http://dle.rae.es/?w=diccionario>.
13. Renovables, A.d.E.d.E. *Estudio del Impacto Macroeconómico de las Energías Renovables en España*. 2015 [cited 15/05/2017]; Available from: http://www.appa.es/descargas/BIOCARBURANTES_2015.pdf.
14. ASTM 6751, [cited 23/08/2017]; A.S.o.T. Materials, Editor., American Society of Testing Materials; Available from: <https://www.astm.org/Standards/D6751.htm>.
15. Pullen, J., K Saeed., *An overview of biodiésel oxidation stability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(8): p. 5924-5950.
16. Rizwanul Fattah, I.M., et al., *Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiésel derived from vegetable and animal based feedstocks*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 30: p. 356-370.



17. Saluja, R.K., V. Kumar., R. Sham, *Stability of biodiésel – A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 62: p. 866-881.
18. Lutz, W., *Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties-A Case Revisited*. Advances in Materials Science and Engineering,. 2014: p. 20-35.
19. Rubio, C., Piera, E., Caballero, M.A., Téllez, C., Coronas, J., *Synthesis of layered titanosilicate JDF-L1 for fabrication of composite polyamide 6 film*. Applied Clay Science, 2015. 118: p. 151-157.
20. *Cellulosic Ethanol Biorefinery, Kansas, United States of America*. 2014 [cited 20/08/2017]; Available from: <http://www.chemicals-technology.com/projects/abengoa-cellulosic-ethanol-biorefinery/>.
21. Lau, M.W., B.E. Dale., *Cellulosic ethanol production from AFEX-treated corn stover using Saccharomyces cerevisiae 424A(LNH-ST)*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009. 106(5): p. 1368-1373.
22. Lavoie, J.-M., W. Baré., M. Bilodeau., *Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals*. Bioresource Technology, 2011. 102(7): p. 4917-4920.
23. Botella, L., Bimbela, F., Martín, L., Arauzo, J. y Sánchez, J.L. *Oxidation stability of biodiésel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiésel additives on oxidation stability*. Frontiers in Chemistry, 2014. 2: artículo 43.



ANEXOS

ANEXO I: Antecedentes

ANEXO I-1 Efecto del biodiésel en las emisiones contaminantes

El uso del biodiésel reduce las emisiones de gases de efecto invernadero producidas en el sector del transporte (balance neutro del carbono con reducción en las emisiones netas de CO₂). Además, con el biodiésel se emiten menores cantidades de hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono ya que contiene mayor cantidad de átomos de oxígeno que el diésel derivado del petróleo, lo que favorece su combustión. También se reducen las emisiones de materia particulada y compuestos aromáticos y poliaromáticos [4]. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados en este campo concluyen que el biodiésel produce un aumento de las emisiones de NO_x con respecto a las derivadas del diésel fósil.

A modo de ejemplo, en la Figura A. 1 se muestra la evolución de las emisiones contaminantes de un combustible mezcla compuesto por diésel y biodiésel al aumentar el porcentaje de este último.

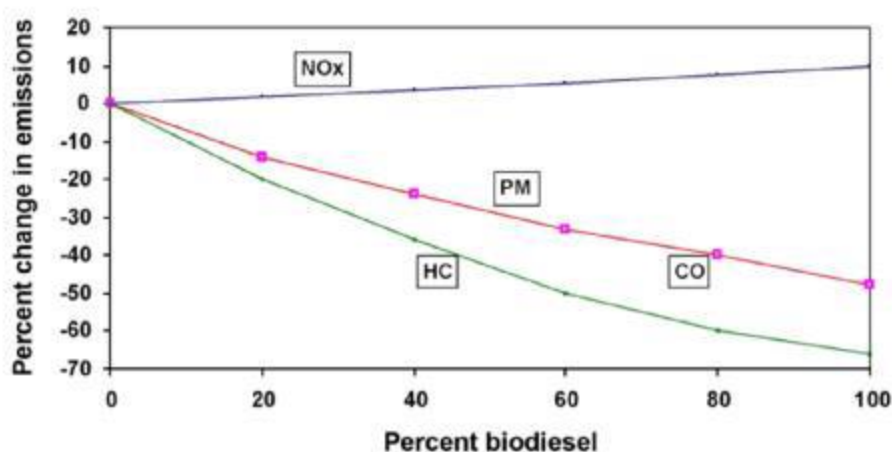


Figura A. 1. Impacto del biodiésel en las emisiones

ANEXO I-2 Ventajas e inconvenientes del biodiésel frente al diésel fósil

Las principales ventajas que conlleva el uso de biodiésel frente al diésel fósil son las siguientes:

- Se produce a partir de materias primas renovables
- Disminuye las emisiones de gases de efecto invernadero producidas en el sector transporte. Disminuye también las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos inquemados y partículas sólidas
- Tiene un mayor efecto lubricante en el motor, lo que aumenta la vida del mismo.
- No contiene compuestos de azufre, por lo que durante su combustión no se emiten óxidos de azufre.

Respecto a los principales inconvenientes, pueden citarse los siguientes:

- Aunque en algunos casos puede plantearse como una ventaja, el uso del suelo para el cultivo de las materias primas para la producción del biodiésel puede convertirse también en una mala práctica en situaciones de, por ejemplo, deforestación de bosques o cambios en el uso de la tierra destinada a cultivos de alimentación.
- El uso del biodiésel no es recomendable en motores que hayan empezado a funcionar con diésel fósil. El biodiésel tiene un mayor poder disolvente, por lo que los posibles residuos del uso del diésel fósil pueden ser disueltos y enviados por la línea del combustible, pudiendo atascar los filtros.
- Ligero aumento de las emisiones de NOx.

- Menor poder calorífico que el diésel (en torno a un 10 % menor), aunque en la práctica esta diferencia no es muy notoria ya que se compensa con su mayor índice de cetano.
- El biodiésel se degrada notoriamente más rápido que el petro-diésel, lo que plantea problemas logísticos y de almacenamiento. Sin embargo, esta desventaja puede plantearse también como una ventaja ya que, por ejemplo, un derrame de biodiésel en el mar podría degradarse por sí solo en un tiempo relativamente corto, a diferencia de lo que ocurre con los carburantes derivados del petróleo.

ANEXO II: Materiales y métodos

ANEXO II-1 Análisis realizados al biodiésel

ANEXO II-1.1 Estabilidad a la oxidación

Las medidas de la estabilidad a la oxidación de las muestras de biodiésel se han realizado con el equipo Oxidation Stability Tester PetroOXY (Petrotest® Instruments GmbH & Co. KG) (Figura A. 2), de acuerdo a las especificaciones de la norma EN 16091.



Figura A. 2 Equipo *Oxidation Stability Tester PetroOXY*

El instrumento de medida consta de los siguientes componentes:

- Recipiente de latón hermético donde se deposita la muestra.
- Tapa y junta de cierre del recipiente.
- Compuerta automática.
- Llenado automático de oxígeno y dispositivo de escape o alivio.
- Dispositivo automático de calentamiento y enfriamiento.
- Sistema automático de detección de presión.
- Interfaz para mostrar los datos de cada análisis en un PC.

Para cada análisis con el equipo PetroOXY se necesitan 5 mL de muestra, que se miden con una micropipeta. Se introducen los 5 mL de biodiésel en la cubeta de latón, se cierra la tapa y se baja la cubierta de seguridad. Para iniciar el análisis, el equipo incrementa la presión de la cubeta hasta 700 kPa en una

atmósfera de oxígeno. Posteriormente, el recipiente a presión se calienta hasta 140 °C. El equipo muestra en pantalla la evolución de la presión en el interior del recipiente con el tiempo. Esta presión de oxígeno disminuye a medida que el biodiésel se va oxidando. El análisis finaliza cuando la presión cae un 10 % respecto de la presión inicial máxima, siendo el resultado final el tiempo transcurrido hasta dicha caída de presión (tiempo de inducción).

ANEXO II-1.2 Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática se define como la resistencia que opone un fluido a fluir por efecto de la gravedad.

Esta propiedad ha sido medida con un viscosímetro capilar cinemático de vidrio de la marca Cannon-Fenske (T-845), siguiendo la norma UNE-EN ISO 3104 (Figura A. 3).

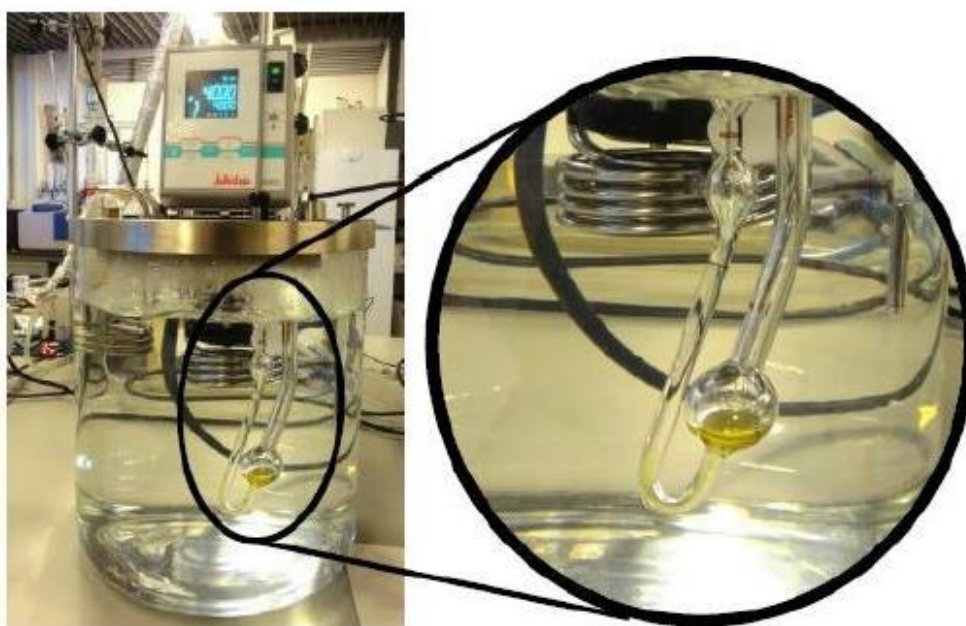


Figura A. 3. Equipo para medir la viscosidad cinemática

La norma EN 14214 establece que la viscosidad del biodiésel debe medirse a 40 °C, por lo que el viscosímetro se ha introducido en un baño de agua con control de temperatura (marca Julabo ME). Para medir la viscosidad se procede de la

siguiente manera: (i) en primer lugar se debe limpiar perfectamente el viscosímetro con etanol y acetona, pasando una corriente de aire después para facilitar el secado; (ii) una vez limpio, se succiona el volumen de muestra necesario para alcanzar la segunda marca dibujada en el viscosímetro; (iii) se sumerge el viscosímetro en el baño durante 10 minutos para asegurar que la temperatura de la muestra alcanza el valor de 40 °C (para evitar que el líquido fluya durante el calentamiento se tapa el orificio de mayor diámetro); (iv) trascurrido este tiempo, se quita el tapón y se cronometra el tiempo que el biodiésel tarda en recorrer la distancia marcada en el viscosímetro. El tiempo transcurrido, expresado en segundos, se multiplica por una constante facilitada por el fabricante, que tiene un valor de 0,007465 mm²/s². De esta manera se obtiene la viscosidad cinemática del biodiésel en mm²/s.

ANEXO II-1.3 Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)

El punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) ha sido medido con un instrumento automático FPP 5GS, modelo V22101, fabricado por la compañía ISL (Figura A. 4). Este instrumento cumple con las especificaciones requeridas que aparecen en la norma americana ASTM D97.

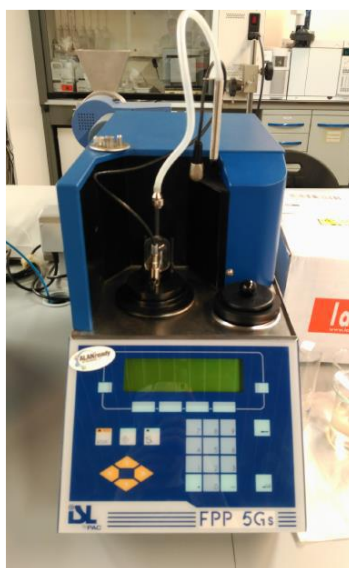


Figura A. 4. Equipo para medir el POFF

El equipo consta de los siguientes componentes:

- Recipiente cilíndrico de vidrio donde se deposita la muestra.
- Pipeta de vidrio con ensanchamiento.
- Conector de pipeta metálico.
- Unidad y soporte de filtro (filtro de malla metálica de dimensiones normalizadas).
- Recipiente de limpieza.
- Sonda de temperatura.
- Tubo de silicona para aspiración.
- Dispositivo automático de calentamiento y enfriamiento.

Para llevar a cabo la medida se vierte la muestra de biodiésel en el recipiente cilíndrico hasta enrasar la marca del mismo, para lo que se necesita una cantidad aproximada de 45 mL. Se introduce en el recipiente la unidad de filtrado, que está conectada a una pipeta. Se introduce también la sonda de temperatura, y se conecta el tubo de aspiración en la pipeta.

El principio de funcionamiento del equipo consiste en ir enfriando la muestra progresivamente y aspirándola a vacío sucesivas veces mediante el tubo conectado a la parte superior de la pipeta. Al enfriarse, el biodiésel forma pequeños cristales. Cuando la cantidad de cristales formados debido al descenso de la temperatura obstaculiza el filtro de malla y el tiempo necesario para llenar o vaciar la pipeta es superior al tiempo establecido en la norma, finaliza el ensayo. La temperatura a la que se había realizado el filtrado inmediatamente anterior es el valor del POFF.

ANEXO II-1.4 Contenido en agua

La determinación del contenido de agua en el biodiésel se ha realizado con el equipo valorador coulombimétrico Karl-Fisher Mettler-Toledo modelo C20 (Figura A. 5). Este equipo se utiliza para muestras con bajo contenido en agua, realizando una determinación rápida y precisa.

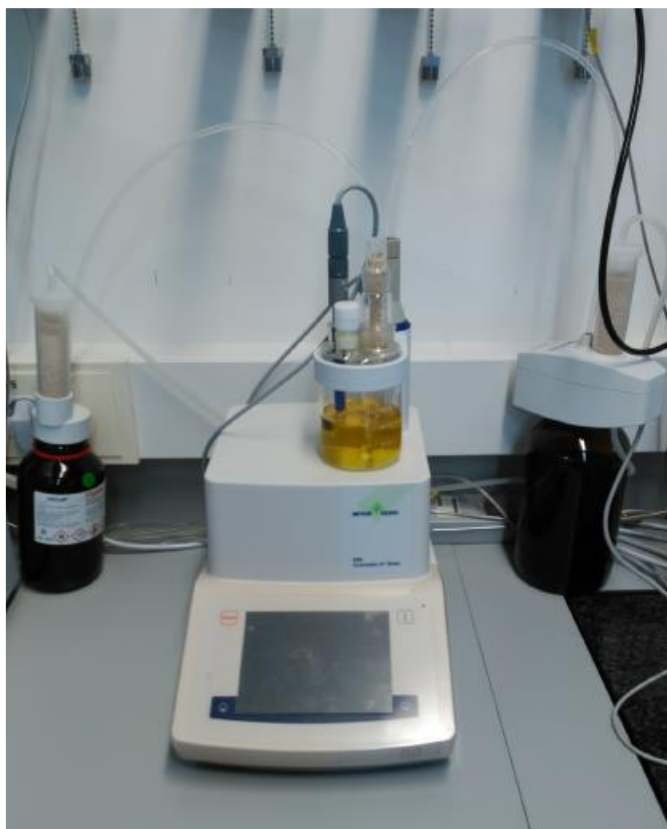


Figura A. 5. Equipo valorador coulombimétrico Karl-Fischer

El equipo mostrado en la Figura A. 5 consta de los siguientes elementos:

- Tubos de desecación de los frascos para los reactivos
- Frascos para desechos y reactivos
- Brazo y vaso de valoración
- Agitador magnético interno
- Bureta de 5 mL
- Adicionador de bureta



- Tubo de desecación para el vaso de valoración
- Electrodo con clavija doble de platino polarizado
- Orificio para introducir la mezcla

El análisis Karl-Fisher es un método de valoración para determinar cuantitativamente el contenido de agua en una muestra líquida. Se trata de un procedimiento de análisis químico basado en la oxidación de dióxido de azufre con yodo en una disolución de hidróxido metílico y en presencia de agua, según la siguiente reacción química:



Para realizar la medida, el equipo hace una valoración dosificando el reactivo yodado sobre el otro reactivo, en el que se ha disuelto la muestra a analizar. Cuando el agua de la muestra se ha consumido totalmente, la reacción anterior ya no puede tener lugar y, por lo tanto, se detecta yodo libre en la disolución, momento en el que finaliza la medición.

Antes de realizar cada medida, el equipo se calibra automáticamente. Una vez calibrado, se toma la muestra con una jeringa, limpia y homogeneizada, y se introduce por el orificio correspondiente. Se escribe por pantalla la cantidad exacta de muestra añadida (diferencia de pesada de la jeringuilla antes y después de la adición). Tras la inyección de la muestra, tiene lugar la reacción indicada anteriormente y cuando ésta finaliza, el equipo muestra la concentración másica de agua en la muestra.